



Tesis-TK142541

***HYDROCRACKING MINYAK NYAMPLUNG
(Calophyllum inophyllum Linn) MENJADI
BIOFUEL MENGGUNAKAN KATALIS
Ni/HYDROTALCITE***

HAFSHAH
NRP. 2314201012

Dosen Pembimbing
Prof.Dr.Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES
JURUSAN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER SURABAYA
2016



Thesis-TK142541

***HYDROCRACKING MINYAK NYAMPLUNG
(Calophyllum inophyllum Linn) INTO BIOFUEL
USING Ni/HYDROTALCITE CATALYST***

HAFSHAH
NRP. 2314201012

Advisor

Prof.Dr.Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

MAGISTER PROGRAM
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2016

LEMBAR PENGESAHAN

HYDROCRACKING MINYAK NYAMPLUNG (*Calophyllum inophyllum* Linn) MENJADI BIOFUEL MENGGUNAKAN KATALIS *Ni/HYDROTALCITE*

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Teknik (M.T.)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

oleh :
Hafshah
NRP. 2314 201 012

Tanggal Ujian : 13 Juli 2016
Periode Wisuda : September 2016

Disetujui oleh :

1. Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd (Pembimbing I)
NIP. 1951 07 29 1986 03 2001
2. Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA (Pembimbing II)
NIP. 1950 04 28 1979 03 1002
3. Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng (Penguji)
NIP. 1952 09 16 1980 03 1002
4. Dr. Ir. Sri Rahmania Juliastuti, M.Eng (Penguji)
NIP. 1959 07 30 1986 03 2001
5. Dr. Ir. Niniek Fajar Puspita, M.Eng (Penguji)
NIP. 1963 08 05 1989 03 2002

Danawati
.....

Achmad Roesyadi
.....

Sugeng Winardi
.....

Sri Rahmania Juliastuti
.....

Niniek Fajar Puspita
.....



Direktur Program Pascasarjana,

Djauhar Manfaat
Prof. Dr. Djauhar Manfaat, M.Sc, Ph.D
NIP. 1960 12 02 1987 01 1001

HYDROCRACKING MINYAK NYAMPLUNG (*Calophyllum inophyllum* Linn) MENJADI BIOFUEL MENGGUNAKAN KATALIS Ni/HYDROTALCITE

Nama : Hafshah
NRP : 2314201012
Dosen Pembimbing : Prof.Dr.Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

ABSTRAK

Biofuel dapat diperoleh dengan cara *hydrocracking* (perengkahan hidro) melalui reaksi hidrogenasi dan pemutusan rantai panjang trigliserida menjadi rantai yang lebih pendek dengan bantuan hidrogen dan katalis. Proses preparasi katalis *Ni/hydrotalcite* untuk reaksi *hydrocracking*, pengaruh % loading nikel dan kondisi operasi terhadap komposisi hidrokarbon, konversi, yield dan selektivitas produk telah dipelajari untuk memperoleh kondisi proses terbaik *hydrocracking*.

Hydrotalcite disintesis dengan metode kopresipitasi dengan ratio Al/Al+Mg 0,5. *Hydrotalcite* diimpregnasikan dengan nikel menggunakan metode *incipient wetness impregnation* menjadi *Ni/hydrotalcite*. Katalis dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), metode *X-ray Diffraction* (XRD) dan Absorpsi-Desorpsi Nitrogen. Katalis *Ni/hydrotalcite* digunakan dalam proses *hydrocracking* minyak nyamplung menjadi *biofuel* dengan volume minyak 200 ml, tekanan 20 bar dengan berat katalis 5 gram. Produk cair hasil *hydrocracking* dianalisa dengan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) dan *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GC-MS).

Berdasarkan hasil penelitian, *Ni/hydrotalcite* hasil sintesis memiliki luas permukaan yang besar yaitu 150-201 m²/g. Setelah dilakukan uji katalitik, hasil analisa terhadap produk cair *hydrocracking* menunjukkan bahwa reaksi *hydrocracking* minyak nyamplung lebih dominan menghasilkan gasoil dibandingkan kerosene. Loading nikel terbaik pada 10% wt (temperatur 350°C, waktu reaksi 150 menit) memperoleh konversi sebesar 98,57%, yield gasoil 54,15% wt dan selektivitas gas oil 81,31%. Kondisi operasi terbaik diperoleh pada waktu reaksi 150 menit dan temperatur 375°C dengan konversi reaksi 100%, yield gasoil 58,29% wt dan selektivitas gasoil 83,33%

Kata Kunci : Minyak Nyamplung, Biofuel, Katalis, Ni/hydrotalcite, Hydrocracking

HYDROCRACKING OF NYAMPLUNG (*Calophyllum inophyllum* Linn) OIL INTO BIOFUEL USING NI/HYDROTALCITE CATALYST

Name : Hafshah
NRP : 2314201012
Supervisor : Prof.Dr.Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd
: Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

ABSTRACT

Biofuels can be obtained by hydrocracking (cracking hydro) through hydrogenation reaction and termination of long-chain triglycerides into shorter chain with the presence of hydrogen and catalyst. Preparation catalyst *Ni/hydrotalcite* for hydrocracking, the effect of % loading of nickel and operating condition on the composition of the hydrocarbons, conversion, yield and product selectivity have been studied to obtain the best process conditions.

Hydrotalcite was synthesized by coprecipitation methods with ratio Al/Al+Mg 0.5. Hydrotalcite was impregnated with nickel using incipient wetness impregnation method becomes Ni/hydrotalcite. The catalyst was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) methods, X-ray Diffraction (XRD) and Nitrogen Adsorption-Desorption. Ni/hydrotalcite catalysts was used in the hydrocracking process of nyamplung oil into biofuel with the volume of oil 200 ml, under pressure of 20 bar with 5 grams of catalyst weight. Liquid products of hydrocracking were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS).

Based on this the research, synthesis Ni/hydrotalcite has large surface area 150-201 m²/g. After the catalytic test, the analysis of liquid products showed that hydrocracking reactions of nyamplung oil produce gasoil more dominant than kerosene. Best loading nickel was obtained at 10% wt (temperature of 350°C, reaction time of 150 minutes) with the conversion of 98.57%, yield of gasoil 54.15%wt and selectivity to gasoil 81.31%. The best operating conditions was obtained on the reaction time of 150 minutes and temperature of 375°C with conversion of 100%, yield of gasoil 58.29% wt and selectivity to gasoil 83.33°C

Keywords: Nyamplung Oil, Biofuels, Catalysts, Ni/hydrotalcite, hydrocracking

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	
LEMBAR PENGESAHAN	
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR.....	vi
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR TABEL	ix
DAFTAR GAMBAR	x
BAB 1 PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah.....	5
1.3 Tujuan Penelitian.....	5
1.4 Manfaat Penelitian.....	5
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Minyak Nabati	7
2.2 Tanaman Nyamplung	8
2.3 Minyak Nyamplung.....	11
2.4 Perengkahan (<i>Cracking</i>).....	14
2.4.1 Perengkahan Termal.....	14
2.4.2 Perengkahan Katalitik.....	15
2.4.3 Perengkahan Hidro.....	15
2.5 Katalis	25
2.5.1 Nikel Sebagai Katalis.....	25
2.5.2 Support Katalis.....	26
2.5.3 Katalis <i>Hydrocracking</i>	27

2.6	<i>Hydrotalcite</i>	29
2.6.1	Struktur <i>Hydrotalcite</i>	30
2.6.2	Metode Preparasi <i>Hydrotalcite</i>	31
2.7	Bahan Bakar Minyak	35
2.7.1	<i>Gasoline</i>	35
2.7.2	<i>Kerosene</i>	36
2.7.3	<i>Diesel (gas oil)</i>	37
2.8	Penelitian Terdahulu	39
 BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN		
3.1	Deskripsi Penelitian	41
3.2	Bahan dan Alat Penelitian	41
3.3	Variabel Penelitian	43
3.4	Prosedur Penelitian.....	44
3.4.1	Preparasi Katalis	44
3.4.2	Impregnasi Logam.....	44
3.4.3	Karakterisasi Katalis	45
3.4.4	<i>Hydrocracking</i> Minyak Nyamplung	45
 BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN		
4.1	Sintesis Katalis	33
4.2	Hasil Karakterisasi Katalis <i>Ni/hydrotalcite</i>	56
4.2.1	Hasil Analisa Komposisi <i>Ni/hydrotalcite</i>	56
4.2.2	Hasil Analisa FTIR Katalis <i>Ni/hydrotalcite</i>	56
4.2.3	Hasil XRD Katalis <i>Ni/hydrotalcite</i>	59
4.2.4	Hasil Analisa Luas Permukaan Katalis <i>Ni/hydrotalcite</i> dengan Adsorpsi –Desorpsi Nitrogen.....	61
4.3	Uji Kinerja Katalis.....	65
4.3.1	Bahan Baku.....	65

4.3.2 Reaksi <i>Hydrocracking</i>	66
4.3.3 Pengaruh Waktu Reaksi 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 menit	69
4.3.4. Pengaruh % Loading Logam.....	77
4.5.3 Pengaruh Temperatur 300, 325, 350, 375, 400°C	84

DAFTAR PUSTAKA

APPENDIKS

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Kandungan biji nyamplung.....	12
Tabel 2.2	Sifat fisik dan kimia minyak nyamplung menurut beberapa penelitian.....	13
Tabel 2.3	Komposisi asam lemak bebas (%) minyak nyamplung	14
Tabel 2.4	Jenis-jenis katalis yang digunakan dalam <i>hydrocracking</i>	22
Tabel 2.5	Jenis-jenis support katalis yang biasa digunakan dan karakter-karakter utamanya.....	27
Tabel.2.6	Spesifikasi bensin di Indonesia.....	36
Tabel 2.7	Karakteristik avtur di Indonesia.....	37
Tabel 2.8	Karakteristik solar di Indonesia.....	38
Tabel 2.9	Penelitian terdahulu.....	39
Tabel 4.1	Kadar Ni pada katalis <i>Ni/hydrotalcite</i> dengan analisa AAS.....	56
Tabel 4.2	Pita adsorpsi FTIR(cm^{-1}) <i>hydrotalcite</i>	57
Tabel 4.3	Hasil pengukuran sifat fisik <i>hydrotalcite</i>	62
Tabel 4.4	Luas permukaan spesifik <i>hydrotalcite</i> setelah kalsinasi dan reduksi dan beberapa referensi.....	62
Tabel 4.5	Komposisi asam lemak minyak nyamplung	65
Tabel 4.6	Spektra IR minyak nyamplung dan biofuel hasil <i>hydrocracking</i>	67
Tabel 4.7	Hasil <i>hydrocracking</i> minyak nyamplung pada temperatur 350°C, tekanan 20 bar, 5 gram katalis 10%.....	69
Tabel 4.8	Hasil <i>hydrocracking</i> minyak nyamplung pada temperatur 350°C, tekanan 20 bar, waktu reaksi 150 menit.....	77
Tabel 4.9	Hasil <i>hydrocracking</i> minyak nyamplung pada tekanan 20 bar, waktu reaksi 150 menit, 5 gram katalis 10%Ni/ <i>hydrotalcite</i>	84

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur trigliserida dan asam lemak yang umum ada dalam lemak dan minyak.....	7
Gambar 2.2	Bentuk struktur isomer cis –asam oleat dan isomer trans-asam elaidic	8
Gambar 2.3	Pohon, batang, buah, dan daun tanaman nyamplung.....	10
Gambar 2.4	Biji nyamplung, A.minyak nyamplung kasar B.minyak nyamplung murni.....	11
Gambar 2.5	Perbandingan produktivitas tanaman penghasil <i>biofuel</i>	11
Gambar 2.6	<i>Hydrocracking</i> plant terpasang.....	16
Gambar 2.7	Persamaan reaksi hidrogenasi pada trigliserida.....	17
Gambar 2.8	<i>Hydrocracking</i> gas oil menjadi gasoline dan diesel pada katalis.....	19
Gambar 2.9	Skema deoksigenasi triolein (trigliserida yang paling banyak pada <i>Rapeseed Oil</i>	19
Gambar 2.10	Reaksi molekuler yang terjadi dalam hidrokonversi trigliserida (triolein).....	20
Gambar 2.11	Rute reaksi selama proses hidroproses trigliserida.....	23
Gambar 2.12	Katalis untuk produksi <i>biofuel</i> melalui katalitik <i>cracking</i>	29
Gambar 2.13.	Struktur <i>hydrotalcite</i>	30
Gambar 2.14	Struktur ideal <i>double layered hydroxide</i> dengan interlayer anion.....	31
Gambar 2.15	Skema yang merepresentasikan dua perubahan fasa yang dialami <i>hydrotalcite</i> I: <i>hydrotalcite</i> berubah jadi spinel, II: <i>hydrotalcite</i> berubah menjadi kristal MgO.....	34
Gambar 3.1	Peralatan sintesa <i>hydrotalcite</i>	42
Gambar 3.2	Peralatan kalsinasi	42
Gambar 3.3	Rangkaian alat <i>hydrocracking</i>	43
Gambar 3.4	Diagram alir sintesa katalis <i>hydrotalcite</i>	49
Gambar 3.5	Diagram alir impregnasi logam Ni kedalam <i>hydrotalcite</i>	50
Gambar 3.6	Diagram alir <i>hydrocracking</i> minyak nyamplung.....	51

Gambar 4.1	a). <i>Hydrotalcite</i> b).Ni(NO ₃).6H ₂ O/ <i>hydrotalcite</i> setelah pengeringan di oven c) Ni(NO ₃).6H ₂ O/ <i>hydrotalcite</i> yang akan dikalsinasi dan reduksi d).5%Ni/ <i>hydrotalcite</i> , 7,5% Ni/ <i>hydrotalcite</i> , 10%Ni/ <i>hydrotalcite</i>	55
Gambar.4.2	Spektra FTIR <i>hydrotalcite</i> a). sebelum dikalsinasi,b) setelah dikalsinasi dan c.) setelah impregnasi 10%Ni.....	57
Gambar 4.3	Spektra FTIR <i>hydrotalcite</i> setelah impregnasi 10 % Ni.....	57
Gambar 4.4	Difraktogram <i>hydrotalcite</i> : a) sebelum kalsinasi; b) komersil dan hasil sintesis.....	59
Gambar 4.5	Difraktogram <i>hydrotalcite</i> sesudah kalsinasi (<i>calcined hydrotalcite</i>)	60
Gambar 4.6	Difraktogram Ni/ <i>hydrotalcite</i> dengan loading logam a). 0% b.) 5% c).7,5% d).10%.....	61
Gambar 4.7.	Kurva adsorpsi-desorpsi isothermal <i>hydrotalcite</i>	63
Gambar 4.8.	Distribusi ukuran pori <i>hydrotalcite</i>	64
Gambar 4.9	Kromatogram GC MS minyak nyamplung	65
Gambar 4.10.	Spektra FTIR minyak nyamplung dan biofuel hasil <i>hydrocracking</i>	68
Gambar 4.11	Pengaruh lama waktu reaksi terhadap densitas biofuel.....	70
Gambar 4.12	Spektra FTIR biofuel pada variasi waktu reaksi.....	70
Gambar 4.13	Kromatogram GC-MS a).minyak nyamplung b).biofuel 0 menit c). biofuel 60 menit d).biofuel 120 menit e).biofuel 180 menit; dibawah kondisi temperature 350°C tekanan 10 bar, dengan katalis 10% Ni/ <i>hydrotalcite</i>	70
Gambar 4.14	Distribusi komponen produk hidrokarbon cair berdasarkan jumlah atom C pada variasi waktu	73
Gambar 4.15	Distribusi komponen senyawa hidrokarbon pada biofuel.....	74
Gambar 4.16	Pengaruh waktu reaksi terhadap yield produk biofuel.....	75
Gambar 4.17	Pengaruh waktu reaksi terhadap konversi biofuel.....	76
Gambar 4.18	pengaruh waktu reaksi terhadap terhadap rasio produk C ₁₇ /C ₁₈ dan C ₁₅ /C ₁₆	77
Gambar 4.19	Pengaruh persen loading nikel terhadap densitas biofuel.....	78

Gambar 4.20	Spektra FTIR biofuel pada variasi % loading.....	78
Gambar 4.21	Kromatogram GC-MS a).minyak nyamplung b).biofuel 5% Ni/ <i>hydrotalcite</i> c). biofuel 7,5 % Ni/ <i>hydrotalcite</i> d).biofuel 10% Ni/ <i>hydrotalcite</i> ; dibawah kondisi temperature 350°C tekanan 10 bar selama 150 menit.....	79
Gambar 4.22	Distribusi komponen produk hidrokarbon cair berdasarkan jumlah atom C pada variasi % loading.....	80
Gambar 4.23	Distribusi komponen senyawa hidrokarbon pada biofuel pada variasi % loading.....	81
Gambar 4.24	Pengaruh % loading Ni terhadap yield produk biofuel.....	82
Gambar 4.25	Pengaruh % loading nikel terhadap konversi biofuel.....	82
Gambar 4.26	pengaruh % loading terhadap terhadap rasio produk C ₁₇ /C ₁₈ dan C ₁₅ /C ₁₆	83
Gambar 4.27	Pengaruh temperatur terhadap densitas biofuel.....	84
Gambar 4.28	Spektra FTIR biofuel pada variasi temperatur.....	85
Gambar 4.29	Kromatogram GC-MS a).minyak nyamplung, biofuel b). 300°C c). 325°C d).350°C e).375°C f).400°C.....	86
Gambar 4.30	Distribusi komponen produk hidrokarbon cair berdasarkan jumlah atom C pada variasi temperatur.....	87
Gambar 4.31	Distribusi komponen senyawa hidrokarbon pada biofuel pada variasi temperatur.....	87
Gambar 4.32.	Pengaruh temperatur terhadap yield produk biofuel.....	89
Gambar 4.33.	Pengaruh temperatur terhadap konversi biofuel.....	90
Gambar 4.34.	Pengaruh temperatur terhadap terhadap rasio produk C ₁₇ /C ₁₈ dan C ₁₅ /C ₁₆	91

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Kebutuhan energi dunia akan terus meningkat sejalan dengan pertumbuhan penduduk dan pertumbuhan ekonomi yang diperkirakan akan terus tumbuh rata-rata 1,7 % hingga 2030. Di kawasan Asia kebutuhan energi tumbuh 2,8% yang disebabkan oleh perkembangan ekonomi dan industri yang pesat terutama di Cina, India serta negara berkembang lainnya termasuk Indonesia. Cadangan minyak bumi dunia diperkirakan hanya cukup untuk 30-50 tahun kedepan terhitung sejak 2002 (Prihandana, 2007). Di Indonesia pada tahun 2014 menurut data Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral/ESDM, konsumsi BBM mencapai 70.745 ribu kilo liter, sementara cadangan minyak bumi makin menurun dan di tahun 2015 tinggal 7,37 milyar barel. Aspek perubahan iklim baru-baru ini juga mendorong pemanfaatan dan pengembangan energi terbarukan seperti bioenergi. Oleh karena itu, pencarian dan pengembangan energi baru dan energi terbarukan menjadi agenda utama bidang energi di Indonesia untuk mencapai kedaulatan dan kemandirian energi. Pengembangan dan pemanfaatan *biofuel* menjadi salah satu upaya yang bisa dilakukan. Kebijakan Energi Nasional ditetapkan pemerintah dengan salah satu sarannya adalah menetapkan penggunaan *biofuel* menjadi lebih dari 5% terhadap konsumsi energi nasional pada tahun 2025 atau ekuivalen dengan 4,7 juta kilo liter, selain itu dalam Peraturan Pemerintah No.79 tahun 2014 terkait sasaran penyediaan dan pemanfaatan energi primer dan final, disebutkan bahwa target capaian peran energi terbarukan diharapkan sudah mencapai 23 % pada tahun 2025 dan 31% untuk tahun 2050.

Biofuel dalam bentuk padat, cair, dan bentuk gas telah intensif diteliti, diproduksi, dan digunakan selama 15 tahun terakhir (Guo, 2015). *Biofuel* padat yang sudah dikembangkan terlebih dulu seperti kayu (*firewood*, *chip wood*, *pellet wood*) dan batubara, *biofuel* cair berupa bioetanol, biodiesel, *pyrolysis bio-oil*, *biofuel cair*, sedangkan *biofuel* gas dalam bentuk biogas, dan syngas. *Biofuel* dapat diproduksi dari berbagai minyak tumbuhan dan hewan, alternatif yang

paling menarik digunakan adalah minyak nabati (*plant/vegetable oil*) yang bahan bakunya banyak tersedia, mudah didapat dan terbarukan (*renewable*), Indonesia dengan sumber daya alamnya berpotensi menjadi lumbung *biofuel* dunia, tidak kurang dari 50 tanaman yang potensial untuk menghasilkan bahan baku biofuel dapat tumbuh dan berkembang di Indonesia antara lain minyak nyamplung, minyak kelapa, kelapa sawit, kemiri, jarak, kacang tanah, jarak pagar, bintaro dan minyak nabati tropik lainnya yang berpotensi (minyak biji karet, kapuk, biji sirsak, biji rambutan, biji nimba, dan biji mahoni) (Pardede, 2012).

Tanaman nyamplung (*Callophyllum inophyllum*) secara alami banyak dijumpai di hampir seluruh wilayah Indonesia terutama di daerah pesisir pantai baik di kawasan konservasi maupun di luar kawasan. Tanaman nyamplung ditawarkan menjadi bahan baku *biofuel* dengan beberapa kelebihan dibandingkan dengan sumber *biofuel* lainnya. Kelebihan penggunaan nyamplung adalah selain kandungan minyak biji nyamplung sangat tinggi 55-75% (Dweck, 2002; Muthukumaran dkk, 2015) juga tidak berkompetisi dengan pangan. Hal ini penting mengingat produksi *biofuel* di benua Eropa dan Amerika menggunakan tanaman pangan karena ketersediaannya yang sangat melimpah (Saka, 2001; Körbitz, 1999), begitu pula minyak sawit yang banyak diproduksi di Asia Tenggara, tetapi kerawanan pangan masih menjadi isu strategis di Indonesia sehingga kurang etis untuk memanfaatkan bahan pangan menjadi sumber energi. Perubahan iklim pun membawa isu deforestasi dan perubahan penggunaan lahan yang perlu dipertimbangkan dalam pengembangan *biofuel* yang berkelanjutan di Indonesia.

Cracking minyak nabati sudah banyak dilakukan, yang paling potensial dalam memproduksi biofuel melalui *hydrocracking* (Bezergianni, 2009; Yigezu, 2014; Taufiqurrahmi, 2011; Sotelo-Boyás dkk 2012 ; Da Rocha Filho dkk, 1993; Ishihara dkk, 2014). *Biofuel* memiliki kelebihan dibandingkan dengan *biodiesel* alkil ester. Kelebihan *biofuel* adalah produk ini merupakan bahan bakar cair yang serupa dengan komponen kimia minyak solar konvensional (Adjaye dkk, 1995), dan juga biaya produksi *biodiesel* yang besar menjadi penghalang komersialisasi produksi biodiesel dibanding *biofuel* yang diproduksi dengan proses *Catalytic*

Cracking yang dianggap lebih murah biaya operasionalnya dan teknologinya sesuai dengan infrastruktur yang ada (Yigezu, 2014).

Katalis yang biasa digunakan dalam proses *cracking* adalah katalis heterogen. Katalis heterogen mempunyai kelebihan yaitu kemudahan dalam hal pemisahan dan dapat digunakan kembali. Katalis padat ini biasanya mempunyai selektifitas yang bagus dan ukuran pori yang tepat, seperti H-ZSM5, logam terimpregnasi pada MCM-41, dan Y zeolit, selain itu katalis *cracking* konvensional juga bisa menggunakan *Cationic Clays*, *Anionic Clays*, *Zeolites* seperti (ZSM-5, (*ultra-stable*) zeolite Y, Zeolite X, ALPO's, SAPO's, Silika Alumina dan jika diinginkan digabung dengan golongan VIB (metal) dan golongan VIII (non-noble metal), logam tersebut dapat ditambahkan dengan metode impregnasi pada katalis (US Patent 7,513,989 B1)

Mg Al *hydrotalcite* yang tergolong kedalam *Anionic Clay* telah dikenal sebagai salah satu mineral yang menarik, prospektif dan menjanjikan karena dapat disintesis dengan mudah serta berguna dalam berbagai aplikasi (Tong dkk, 2003; Rives, 2001). Aplikasi *hydrotalcite* sangat luas yaitu sebagai katalis, support katalis, adsorben, *anion scavengers*, *anion exchangers*, *polymer stabilizers*, antasida, antiptepin, dan *stabilizer*. *Hydrotalcite anionic clay* dengan komposisi yang berbeda-beda, dikalsinasi pada 523-723 K dan terklorinasi secara sebagian atau seluruhnya, telah dinyatakan sebagai support pada katalis Ziegler untuk polimerisasi olefin, dan memperlihatkan aktivitas yang lebih baik daripada katalis yang dibuat dari $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Pada penelitian terbaru *calcined Mg/Al hydrotalcite* dilaporkan dapat digunakan sebagai support CeCO_2 untuk SO_x removal dari emisi *Fluid Catalytic Cracking Units* (FCCU) dengan aktivitas maksimum dalam bentuk $\text{CeO}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{MgO}$. Katalis ini terlihat sangat stabil bahkan setelah beberapa kali *steam treatment*, hal ini memperlihatkan ketahanan katalis yang hampir mirip dengan tipe katalis *Fluid Catalytic Cracking* dan juga memiliki properti yang baik sebagai katalis serta bisa diregenerasi. *Mg/Al Mixed Oxides* telah digunakan sebagai support untuk logam transisi pada *Selective Catalytic Reduction* (SCR) NO oleh NH_3 , hal ini adalah alternatif lain mendapatkan support yang tahan terhadap panas seperti pada karbon aktif (Rives, 2001).

Sintesis hydrotalcite bisa dilakukan dengan beberapa metode : presipitasi (metode dengan menaikkan pH, atau kopresipitasi pada kondisi lewat jenuh rendah atau tinggi); Sintesa dan perlakuan dalam kondisi hidrotermal; Metode pertukaran (exchange method) (Cavani dkk, 1991). Metode kopresipitasi low supersaturation lebih banyak dilakukan dalam proses preparasi hydrotalcite, pertumbuhan partikel dalam kondisi presipitasi tersebut biasanya berhasil.

Upaya pembuatan biofuel dari bahan baku minyak nyamplung melalui proses *hydrocracking* telah dilakukan oleh Rasyid, 2016 dengan menggunakan katalis CoMo dengan support katalis SiO₂, γ -Al₂O₃, SiO₂- λ Al₂O₃, kondisi operasi yang digunakan dalam penelitian ini suhu 350°C tekanan 30 bar dan waktu reaksi 2 jam dengan berat katalis 10gr dan volume minyak 200ml, katalis terbaik yang diperoleh adalah 10% CoMo/ γ -Al₂O₃ dengan konversi 98,97 % dengan persen yield gasoline (10,95 %), kerosene (26,24 %) dan gasoil (56,27 %) sedangkan katalis CoMo(5,10,15)%/SiO₂ - γ Al₂O₃ konversi tertinggi pada 10 % CoMo yaitu 77,8 % dengan yield gasolin : 11,72 %, kerosin : 7,32 %, dan gasoil 41,88 %.

Horáček, 2014 menggunakan *hydrotalcite* sebagai support untuk logam NiMo untuk proses hidrodoksigenasi trigliserida dan memperoleh konversi sekitar 80 % pada suhu 270°C 50 bar, hasil kinerjanya makin meningkat dengan naiknya suhu.

Berdasarkan uraian diatas kegiatan penelitian ini difokuskan pada pembuatan katalis *hydrotalcite* yang diimpregnasi dengan logam nikel yang selanjutnya akan digunakan pada proses *hydrocracking* terhadap minyak nyamplung menjadi biofuel. Topsøe, 1996 melaporkan bahwa jumlah hidrokarbon akan semakin tinggi dengan naiknya jumlah nikel dalam katalis NiMo dibandingkan dengan katalis CoMo hal ini disebabkan karena daya hidrogenasi NiMo lebih besar dibandingkan dengan katalis CoMo. Katalis NiMo juga menunjukkan aktifitas yang jauh lebih tinggi daripada katalis CoMo pada suhu 280°C dan tekanan rendah H₂S pada proses hidrogenasi *cyclohexene* (Gestel, 1995). Hasil penelitian Rosyadi, 2012 menunjukkan jika loading Ni meningkat, maka reaksi akan mengarah ke produk diesel (gasoil). Secara teoritis berdasarkan mekanisme reaksi, adanya logam Ni dapat mempengaruhi laju determination step ke arah hanya untuk menghasilkan produk diesel. Hal inilah yang mendasari

pemilihan katalis *Ni/hydrotalcite* untuk proses *hydrocracking* agar mendapatkan katalis dengan aktivitas tinggi namun memiliki selektivitas ke arah gasoil.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan penelitian terdahulu terkait kemampuan *hydrotalcite* sebagai *support* katalis seperti telah diuraikan dilatar belakang, maka logam transisi Ni memungkinkan untuk diimpregnasikan ke *hydrotalcite* dan menggunakannya sebagai katalis pada *hydrocracking* minyak nyamplung, dalam penelitian ini dirumuskan beberapa permasalahan sebagai berikut:

1. Bagaimana cara pembuatan katalis *Ni/hydrotalcite* untuk reaksi *hydrocracking* minyak nyamplung menjadi *biofuel*?
2. Bagaimana pengaruh % loading Ni terhadap proses *hydrocracking* minyak nyamplung ditinjau dari yield dan konversi?
3. Bagaimana pengaruh kondisi operasi *hydrocracking* terhadap yield dan konversi?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mempelajari proses preparasi katalis heterogen Ni *hydrotalcite* untuk reaksi *hydrocracking* minyak nyamplung menjadi *biofuel*
2. Mempelajari pengaruh % loading Ni terhadap proses *hydrocracking* minyak nyamplung ditinjau dari yield dan konversi
3. Mempelajari pengaruh kondisi operasi proses *hydrocracking* terhadap konversi dan yield

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat berkontribusi untuk perkembangan ilmu pengetahuan, memperkaya teknologi pengolahan *hydrocracking* minyak nabati menjadi *biofuel* melalui unjuk kerja katalis *Ni/hydrotalcite* pada reaktor batch berpengaduk dan memberikan alternatif katalis heterogen yang lebih murah dan mudah dalam proses sintesisnya yang bisa diaplikasikan pada *hydrocracking* minyak nabati menjadi *biofuel* sebagai sumber energi terbarukan

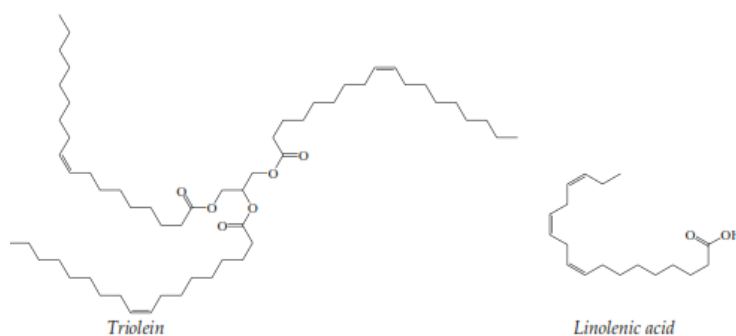
“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Nabati

Lemak dan minyak adalah triester dari gliserol yang dinamakan trigliserida (Gunstone dkk, 1986), struktur trigliserida adalah sebagai berikut:



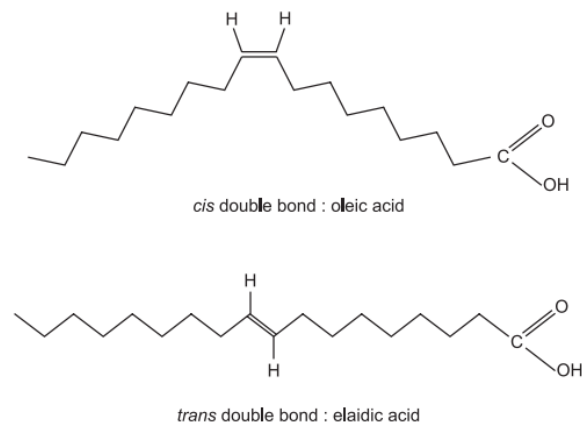
Gambar 2.1 Struktur trigliserida dan asam lemak yang umum ada dalam lemak dan minyak, (Setelo-Boyás, 2012)

Menurut Ketaren (1986), trigliserida dapat berwujud padat atau cair, dan hal ini tergantung dari komposisi asam lemak yang menyusunnya. Sebagian besar minyak nabati berbentuk cair karena mengandung sejumlah asam lemak tidak jenuh, yaitu asam oleat, linoleat, atau asam linolenat dengan titik cair yang rendah. Lemak hewani pada umumnya berbentuk padat pada suhu kamar karena banyak mengandung asam lemak jenuh, misalnya asam palmitat dan stearat yang mempunyai titik cair lebih tinggi.

Minyak dan lemak (trigliserida) yang diperoleh dari berbagai sumber mempunyai sifat fisiko kimia yang berbeda satu sama lain, karena perbedaan jumlah dan jenis ester didalamnya. Sifat dari asam lemak dapat dilihat juga dari sifat rantai hidrokarbon. Secara alamiah asam lemak jenuh mengandung atom karbon C_1 - C_8 berwujud cair, sedangkan jika lebih besar dari C_8 akan berwujud padat. Asam stearat (C_{18}) mempunyai titik cair 70°C , tetapi dengan adanya 1 ikatan rangkap (asam oleat (C_{18})), maka titik cair turun mencapai 14°C . Makin banyak jumlah ikatan rangkap pada suatu rantai karbon tertentu, maka titik cairnya semakin rendah.

Jika dalam rantai asam lemak terdapat 1 ikatan rangkap, dapat terbentuk isomer geometris. Sebagian besar asam lemak tidak jenuh ditemukan sebagai isomer *cis* yang bersifat tidak stabil, sedangkan isomer *trans* bersifat stabil. Karena bentuk isomer *cis* bersifat tidak stabil, maka proses hidrogenasi lebih mudah berlangsung dibandingkan dengan isomer *trans* (Ketaren, 1986).

Berikut adalah contoh isomer *cis* dan *trans* pada asam lemak



Gambar 2.2 Bentuk struktur isomer *cis* –asam oleat dan isomer *trans*-asam elaidic (Zbikowska, 2010)

2.2 Tanaman Nyamplung

Nyamplung termasuk dalam marga *Callophylum* yang mempunyai sebaran cukup luas di dunia yaitu Madagaskar, Afrika Timur, Asia Selatan dan Tenggara, Kepulauan Pasifik, Hindia Barat, dan Amerika Selatan. Nyamplung dalam dunia perdagangan dikenal dengan nama: bintangur, nyamplung, alexanderian laurel, beach magohany, *beauty leaf*, *oil nut tree* (Inggris); ponyal (Bangladesh), polanga, Pinnai (India), ponnyet, p'hÖng (Myanmar); bintangor laut, penaga laut (Malaysia); tamanu, dilo, kamani, kamanu (Hawaii), portia tree, rekich (Kepulauan Pasifik); palo maria, bitaog (Filipina); krathing, saraphee neae, naowakan (Thailand); beach calophyllum poon (Papua Nugini).

Di Indonesia nyamplung tersebar mulai dari bagian Barat sampai Bagian Timur Indonesia. Distribusi pohon nyamplung di Indonesia, mulai Sumatera Barat, Riau, Jambi, Sumatera Selatan, Lampung, Jawa, Kalimantan Barat,

Kalimantan Tengah, Sulawesi, Maluku, hingga Nusa Tenggara Timur dan Papua. Nyamplung bisa ditemui hampir di seluruh daerah terutama daerah pesisir pantai antara lain: Taman Nasional(TN) Alas Purwo, TN Kepulauan Seribu, TN Baluran, TN Ujung Kulon, Cagar Alam (CA) Pananjung Pangandaran, Kawasan Wisata(KW) Batu Karas, Pantai Carita(Banten), P.Yapen(Jayapura), Biak, Nabire, Manokwari, Sorong, Fak-fak (wilayah Papua), Halmahera dan Ternate (Maluku Utara), TN Berbak (Pantai Barat Sumatera). Tumbuhan nyamplung di Indonesia juga dikenal dengan berbagai nama, antara lain: eyobe (Enggano), punaga (Minangkabau, Makasar), penago (Lampung), nyamplung (Melayu, Jawa Tengah, Sunda), camplong (Madura, Bali, Timor), naga (kalbar), Kanaga/penaga (Dayak), mantau (Bima), dingkalreng (Sangir), dongkalan (Mongondow), dunggala (Gorontalo), lambe (Buol), pade (Bugis), punaga(Makasar), hatan (Ambon), fitako (Ternate), Dunggala (Gorontalo) (Balitbanghut, 2008).

Nyamplung merupakan salah satu tanaman yang tumbuh di daerah berpasir, tanaman ini memiliki pohon yang besar, tinggi 8-20 m, termasuk tanaman sub maritim yang tergolong keluarga *mangosteen* (Atabani dkk, 2013), toleran terhadap kadar garam dan tanah yang marginal, dengan pH 4 hingga 7,4 serta tumbuh baik pada ketinggian 0-200 mdpl, bertipe curah hujan A dan B dengan curah hujan 1000-3000 mm/tahun. Pohon ini mulai berbuah pada umur 7 tahun dan masih dapat berproduksi hingga umur 58 tahun. Panen raya umumnya dilakukan pada bulan Agustus-September (Balai Perbenihan Tanaman Hutan Jawa dan Madura, 2011). Jumlah biji kering setiap kilogramnya berkisar antara 100-150 butir. Buah yang dikumpulkan adalah buah masak yang berwarna kuning kecokelatan (Leksono, 2010)

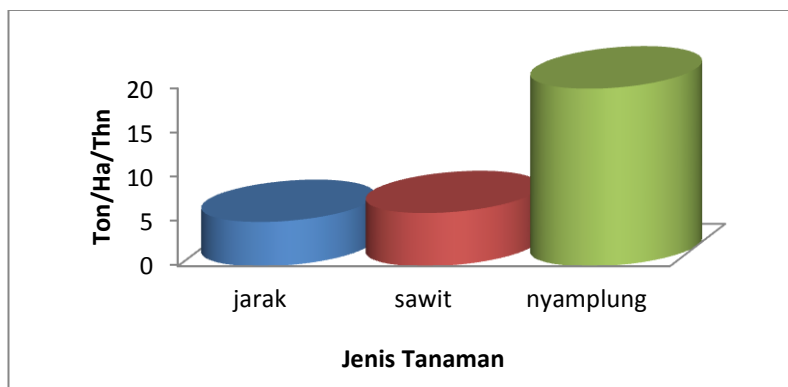


Gambar 2.3 Pohon, batang, buah, dan daun tanaman nyamplung
(Dokumentasi Pribadi, 2015)

Buah nyamplung berbentuk bulat seperti peluru dengan bagian ujung meruncing, berwarna hijau terusi, pada saat tua warnanya menjadi kekuningan. Kulit biji yang tipis lambat laun akan menjadi keriput dan mudah mengelupas. Biji yang tersisa berupa daging buah berbentuk bulat dengan ujung meruncing, mengandung minyak berwarna kuning, terutama jika dijemur. Biji yang dijemur kering mengandung air 3,3% dan minyak 71,4%. Minyak ini dapat digunakan sebagai bahan biodiesel, dengan rendemen 50% (1 liter = 2 kg biji) (Balitbang Kehutanan, 2008)



Gambar 2.4.Biji nyamplung, A.Minyak nyamplung kasar B.Minyak nyamplung murni, Dokumentasi:Newsletter Balai Perbenihan Tanaman Hutan Jawa dan Madura, (2011), (Pardede, 2012)



Gambar 2.5 Perbandingan produktivitas tanaman penghasil *biofuel*
(Sumber : Leksono, 2010)

Dari Gambar 2.5 dapat disimpulkan bahwa produktivitas biji nyamplung lebih tinggi dibandingkan tanaman lain seperti jarak pagar dan sawit di mana produktivitas tanaman nyamplung mencapai 20 ton/ha/tahun sedangkan jarak hanya menghasilkan 5 ton/ha/tahun dan sawit 6 ton/ha/tahun. Oleh karena itu, nyamplung sangat potensial digunakan sebagai bahan bakar alternatif di masa yang akan datang. (Leksono, 2010)

2.3 Minyak Nyamplung

Tanaman nyamplung memiliki potensi besar menghasilkan minyak sebagai sumber energi terbarukan. Biji nyamplung mempunyai kadar minyak 55 - 75% (Fattah dkk,2014; Atabani dkk 2014; Muthukuraman dkk 2015), Inti biji mengandung air 3,3% dan minyak 71,4%, bila biji segar mengandung 55% minyak sedangkan biji yang benar-benar kering mengandung 70,5 % minyak.

Minyak nyamplung juga memiliki daya kerja lebih lama dua kali lipat dibandingkan minyak tanah (Heyne, 1987). Selain minyak, biji nyamplung juga mengandung senyawa lain seperti kolofiloida dan asam kalofilat, tacamahin, asam tacawahol, bummi, resin minyak atsiri, senyawa pahit, calanolide A, sitosterol, lendir, gliserin, minyak lemak, tannin, takaferol, dan karatenoid. (Leksono, 2010), dari penelitian Dweck, (2002) dan Balitbang Kehutanan, (2008), dilaporkan bahwa pada minyak nyamplung terdapat komponen zat aktif sebagai bahan antibiotik dan anti peradangan yang aktif mempercepat kesembuhan luka atau pertumbuhan kulit.

Tabel 2.1 Kandungan Biji Nyamplung

Komposisi lipid	Nilai (%)
Lipid netral	92
Glikolipid	6.4
Fosfolipid	1.6
Lipid Netral	
Monoasil gliserol	1.8
Sn-1,3-diasil gliserol	2.4
Sn-1,2(2,3)-diagliserida	2.6
Asam lemak bebas	7.4
Triasil Gliserol	82.3
Sterol, Sterol, ester, dan hidrokarbon	3.5

Sumber: Kilham, 2004

Minyak nyamplung diperoleh melalui tahapan proses: (1) pengupasan biji dari kulit yang keras, (2) perajangan hingga menjadi irisan tipis, (3) pengeringan dengan panas matahari selama dua hari, (4) penumpukan, (5) pengukusan, (6) pengepresan atau ekstraksi dengan pelarut organik, (7) *degumming*, pemisahan getah dengan asam fosfat 1% (Pusat Informasi Kehutanan 2008).

Minyak nyamplung murni (*pure plant oil*) memiliki karakteristik viskositas dan kadar asam lemak tinggi serta masih mengandung banyak senyawa pengotor yang dapat menurunkan kualitas minyak nyamplung. Penampakan fisik minyak biji nyamplung kasar adalah berwarna hijau gelap, kental, dan berbau

menyengat aroma khas minyak biji nyamplung (Hasibuan dkk, 2013) seperti terlihat pada tabel 2.2 dibawah ini :

Tabel 2.2 Sifat fisik dan kimia minyak nyamplung menurut beberapa penelitian

Properti	Atabani et al	Belagur dan Chitimi	Rizwanul Fattah et al
1. Viskositas Kinematik (mm ² /s) pada 40 °C	55.677	32.48±2	53.136
2. Viskositas Kinematik (mm ² /s) pada 100°C	9.5608	N/D	N/D
3. Viskositas Dinamik (mPaS) pada 40°C	51.311	N/D	48.973
4. Indek viskositas	165.4	N/D	159.2
5. Titik nyala (°C)	236.5	235±2	218.5
6. CFPP(°C)	26	N/D	27
7. Titik kabut(°C)	N/D	-2.5 ±1	8
8. Titik tuang (°C)	N/D	-0.8±1	8
9. Bilangan setan	N/D	51-56	N/D
10. Densitas (g/cm ³) pada 15 °C	0.951	0.910±3	N/D
11. Gravitasi spesifik pada 15°C	0.952	N/D	N/D
12. Bilangan Asam (mg KOH /g oil)	41.74	4.76	40
13. Caloric value (kJ/kg)	38.511	39.110	N/D
14. Korosi kepingan tembaga (3 jam pada 50 °C)	1a	N/D	N/D
15. Bilangan Saponifikasi	N/D	91-202	N/D
16. Nilai Iodine	N/D	82-98	N/D

*N/D =Not Determined
(Atabani,et al, 2014)

Komposisi asam lemak minyak bebas bahan baku *biofuel* sangat penting untuk diperhatikan, baik itu persentase maupun komposisinya, hal ini biasanya sangat bergantung pada kualitas bahan baku minyak, kondisi lingkungan dan kondisi geografis tempat tanaman itu tumbuh. Asam lemak yang terdapat pada tanaman nyamplung sudah dirangkum dari beberapa penelitian pada Tabel 2.3

Tabel 2.3 Komposisi asam lemak bebas (%) minyak nyamplung

<i>Fatty Acid</i>	Formula	Struktur	Wt % ^a	Wt % ^b	Wt % ^c	Wt % ^d	Wt % ^e
Myristic	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	C _{14:0}	0.09	N/D	N/D	N/D	N/D
Palmitic	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	C _{16:0}	14.6	12.01	17.9	14.8-18.5	13.9
Palmitoleic	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	C _{16:1}	N/D	N/D	2.5	N/D	0.2
Margaic	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	C _{17:0}	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
Stearic	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	C _{18:0}	19.96	12.95	8.5	6.1-9.2	15.1
Oleic	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	C _{18:1}	37.57	34.09	42.7	36.2-53.1	40.3
Linoleic	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	C _{18:2}	26.33	38.26	13.7	15.8-28.5	25.6
Linolenic	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	C _{18:3}	0.27	0.3	2.1	N/D	0.2
Arachidic	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	C _{20:0}	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
Eicosenoic	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	C _{20:1}	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
Behenic	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	C _{22:0}	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
Erucic	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	C _{22:1}	N/D	N/D	N/D	3.3	N/D
Lignocerate	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	C _{24:0}	N/D	N/D	2.6	N/D	N/D

N/D= Not detected

*catt:jumlah ikatan rangkap atom karbon 0 (asam lemak jenuh), 1 (asam lemak jenuh tunggal), 2 atau 3 (asam lemak tak jenuh ganda).

*a=Kementrian Kehutanan Republik Indonesia, 2008, *b= Sahoo dkk, (2007 dan 2009),

*c dan d=Ramaraju (2011), *e=Fattah dkk (2014)

Dapat dilihat bahwa komposisi utama minyak nyamplung terdiri dari asam oleat, asam linolenat, asam stearat, dan asam palmitat.

2.4 Perengkahan (*Cracking*)

Proses perengkahan didefinisikan sebagai proses pemutusan ikatan C-C hidrokarbon yang memiliki berat molekul tinggi menjadi molekul dengan berat molekul rendah. Proses ini juga bisa melibatkan substansi yang mempercepat reaksi kimia yang dikenal dengan katalis (Susianto dkk, 2010). Ada 3 (tiga) jenis proses yang biasa digunakan yaitu perengkahan termal, perengkahan katalitik dan perengkahan hidro.

2.4.1 Perengkahan Termal (*Thermal Cracking*)

Pada tahun 1913, pertama kali proses *thermal cracking* dikembangkan, proses ini mengubah minyak bumi yang memiliki berat molekul besar menjadi

produk yang memiliki berat molekul yang rendah dengan aplikasi kenaikan temperatur (biasanya $>350^{\circ}\text{C}$, $> 660^{\circ}\text{F}$).

Thermal cracking adalah proses *refinery* yang paling tua dan sederhana, prinsipnya hanya dengan penerapan suhu dan tekanan tergantung pada jenis umpan dan produk yang dibutuhkan. *Thermal cracking* yang paling simpel adalah *visbreaking* yang mengubah residu distilasi menjadi *fuel oil* yang sesuai dengan permintaan konsumen. Proses *thermal cracking* yang lain adalah *steam cracking* dan *pyrolysis*.

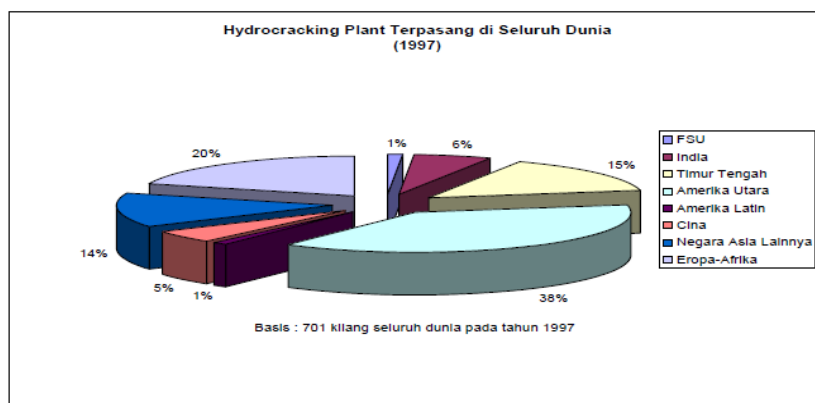
Thermal cracking adalah reaksi rantai radikal bebas. Sebuah radikal bebas adalah atom ataupun kelompok atom memiliki elektron yang tidak berpasangan, yang sangat reaktif dan sulit dikontrol. Hal ini lah yang menentukan distribusi produk yang diperoleh selama proses *termal cracking*.

2.4.2 Perengkahan Katalitik (*Catalytic Cracking*)

Catalitic cracking adalah dekomposisi termal hidrokarbon yang melibatkan katalis, gasoline yang diproduksi dengan perengkahan katalitik lebih kaya akan parafin, sikloparafin dan aromatik yang akan meningkatkan kualitas dari gasoline, kandungan arang (*coke*) dan gas rendah. *Catalytic Cracking* lebih menghasilkan produk butene dan butane (C_4H_8 dan C_4H_{10}) daripada etilen dan etane (C_2H_4 dan C_2H_6).

2.4.3 Perengkahan Hidro (*Hydrocracking*)

Hydrocracking adalah proses termal (suhu $290 - 454^{\circ}\text{C}$ dan tekanan $100 - 200 \text{ kg/cm}^2$; umumnya 175 kg/cm^2). Teknologi proses kilang minyak bumi mengubah umpan berupa minyak berat menjadi produk-produk minyak yang lebih ringan dengan adanya hidrogen dan bantuan katalis dimana hidrogenasi dikombinasi dengan *cracking*. Reaksi ini dikatalisis dengan katalis bifungsional dimana fungsi perengkahan disediakan oleh silica alumina (*zeolite*), sementara fungsi hidrogenasi disediakan oleh platinum, tungsten oxide, atau nikel.



Gambar 2.6 *Hydrocracking* plant terpasang, sumber: Adhi Budhiarto, Buku Pintar Migas Indonesia

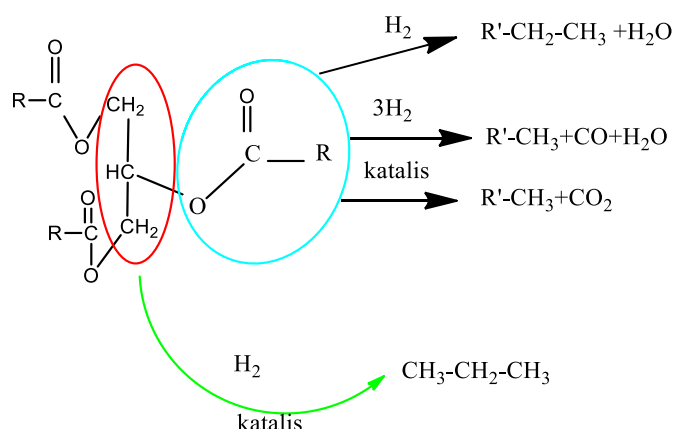
Mekanisme dari *hydrocracking* pada dasarnya mirip dengan *catalytic cracking* tetapi dengan hidrogenasi secara bersamaan. Katalis membantu produksi ion karbonium melalui intermediate olefin, yang terhidrogenasi cepat melalui tekanan partial hidrogen yang digunakan. Hidrogenasi cepat akan mencegah adsorpsi olefin ke katalis, dan dengan mencegah dehidrogenasi yang akan mengakibatkan terbentuknya coke maka waktu penggunaan katalis bisa lebih lama tanpa perlu regenerasi katalis

Reaksi *hydrocracking* berlangsung secara bertahap, mulai dari hidrogenasi yaitu merubah ikatan ganda menjadi ikatan rantai tunggal dan dilanjutkan proses *cracking*.

Hidrogenasi adalah proses mereaksikan minyak dengan gas H_2 dan katalis agar ikatan rangkap menjadi ikatan tunggal. Hasil reaksi akan membentuk ikatan jenuh, migrasi dari ikatan rangkap dan terbentuk *trans-fatty acid* (Ketaren, 1986).

Untuk mempercepat reaksi, katalis yang paling populer digunakan adalah logam nikel dengan bahan penyangga silika-alumina ($Al_2O_3.SiO_2$) atau kieselguhr (Haerudin dkk, 2003)

Persamaan reaksi hidrogenasi dengan menggunakan katalis adalah sebagai berikut pada Gambar 2.7 : (Huber dkk, 2007)



Gambar 2.7 Persamaan reaksi hidrogenasi pada trigliserida

Proses hidrogenasi terjadi pada permukaan katalis yang mengakibatkan reaksi antara molekul-molekul minyak dengan gas hidrogen. Hidrogen akan diikat oleh asam lemak tidak jenuh, yaitu pada ikatan rangkap, membentuk radikal kompleks antara hidrogen, nikel, dan asam lemak tak jenuh. Setelah penguraian nikel dan radikal asam lemak, akan dihasilkan suatu tingkat kejenuhan yang lebih tinggi. Radikal asam lemak dapat terus bereaksi dengan hidrogen, membentuk asam lemak jenuh.

Mekanisme reaksi hidrogenasi trigeliserida menurut (Albright, 1963)

1. Transfer hidrogen dari gas ke fase liquid
2. Transfer hidrogen ke fase liquid ke permukaan katalis
3. Transfer dari asam lemak tidak jenuh (ikatan rangkap C-C) dari fase fase liquid ke permukaan katalis
4. Reaksi kimia pada atau didekat permukaan katalis (termasuk reaksi adsorpsi reaktan, reaksi permukaan, desorpsi produk dari proses hidrogenasi dan isomerisasi)
5. Transfer produk dari permukaan katalis ke *main body liquid*.

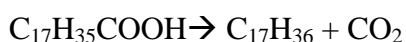
Laju hidrogenasi tergantung pada temperatur, jenis bahan yang dihidrogenasi, jenis katalis, aktivitas katalis, konsentrasi katalis, dan laju alir gas hidrogen di permukaan katalis (Albright, 1963). Syarat hidrogenasi agar dapat berlangsung yaitu gas hidrogen, bahan yang akan dihidrogenasi, dan katalis padat

harus ada pada temperatur yang sesuai. Reaksi hidrogenasi pada umumnya menggunakan logam transisi sebagai katalis. Pemilihan logam sebagai katalis disesuaikan pada senyawa yang akan direduksi dan kondisi reaksi hidrogenasinya. Aktivitas dan selektivitas logam sebagai katalis sangat berhubungan dengan struktur dan komposisi logamnya (Anindita dkk, 2014)

Proses *hydrocracking* yang telah diterapkan di kilang minyak, juga diterapkan dalam mekanisme proses *hydrocracking* minyak nabati (Da Rocha Filho dkk, 1993). Mekanisme proses diawali dengan proses penjenruhan ikatan rangkap trigliserida. Selanjutnya terjadi proses reaksi pemotongan ikatan yang mengarah ke pembentukan produk antara *diglycerides*, *monoglycerides*, asam karboksilat dan *wax*. Produk antara tersebut akhirnya ditransformasi menjadi hidrokarbon dengan 3 (tiga) cara yaitu: dekarboksilasi, dekarbonilasi, hidrodoksigenasi. Produk samping proses *hydrocracking* ini adalah CO, CO₂ dan H₂O. Menurut Rosyadi, 2012 adapun uraian lengkap reaksi utama *hydrocracking* minyak nabati adalah sebagai berikut:

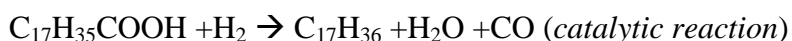
Reaksi dekarboksilasi

Reaksi ini bertanggung jawab pada proses pembentukan CO₂.



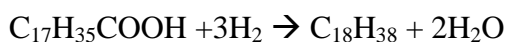
Reaksi dekarbonilasi

Reaksi-reaksi ini menghasilkan hidrokarbon utama dengan bilangan karbon yang ganjil. Sebagai *byproduct* adalah H₂O dan CO.



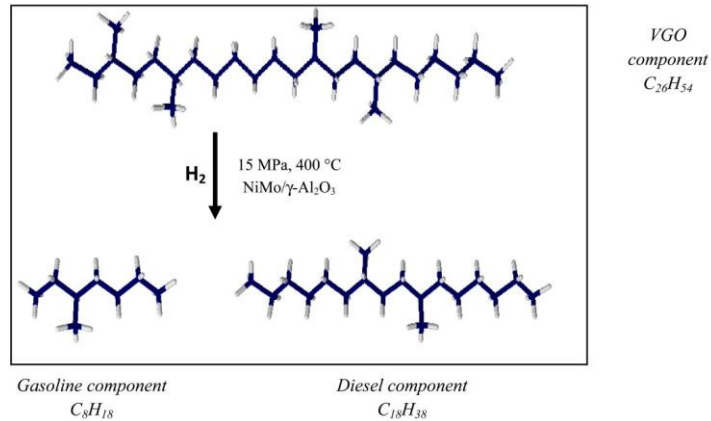
Reaksi reduksi (hidrodoksigenasi)

Tidak seperti reaksi dekarbonilasi, reduksi minyak nabati akan menghasilkan hidrokarbon utama dengan bilangan karbon yang genap dan air.



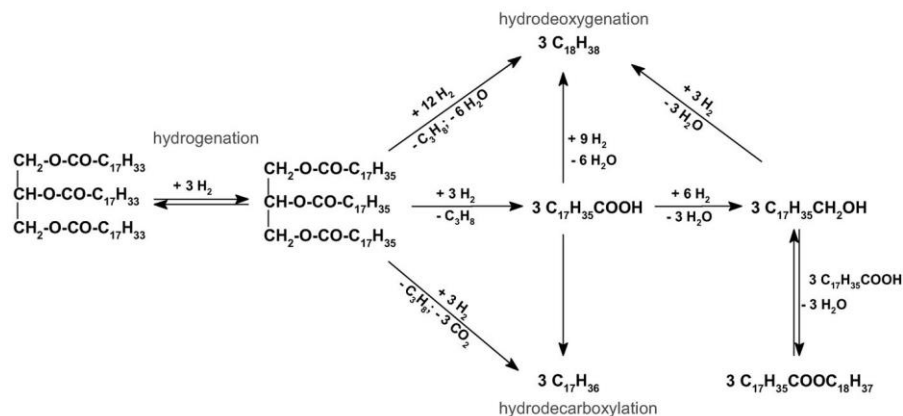
Hydrocracking melibatkan proses hidrogenasi yang mengkonversi komponen yang memiliki berat molekul yang besar dalam bahan baku menjadi produk yang lebih ringan, isomerisasi dan *cracking* molekul besar akan menghasilkan hidrokarbon dengan titik didih dalam range gasoline dan diesel,

Gambar 2.8 dibawah adalah contoh *cracking* VGO ($C_{26}H_{54}$) menjadi gasoline dan diesel



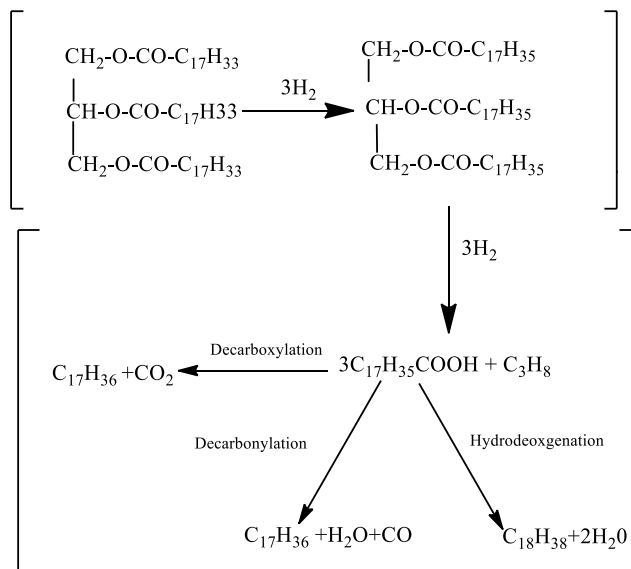
Gambar 2.8 *Hydrocracking Vacuum Gas Oil* Menjadi Gasoline dan Diesel pada Katalis Bifungsional (Setelo-boyás, 2012)

Kubička, (2008) melaporkan reaksi hidrokonversi triolein yang dianggap mewakili *fatty acid* pada minyak pangan seperti terlihat pada gambar 2.9, reaksi awal adalah hidrogenasi ikatan rangkap pada kondisi $< 250^\circ C$, selanjutnya tergantung pada kondisi reaksi dan katalis yang digunakan bahwa trigliserida jenuh akan mengalami reaksi hidrokarboksilasi langsung atau hidrokoksigenasi langsung, selain propana, produk utama adalah alkana rantai lurus dengan nomor atom genap (*n-octadecane*) dan air pada proses hidrokoksigenasi, sedangkan alkana rantai lurus dengan nomor atom ganjil (*n-heptadecane*) dan CO_2 pada proses hidrokarboksilasi.



Gambar 2.9. Skema Deoksigenasi triolein (trigliserida yang paling banyak pada *Rapeseed Oil* (Kubička, 2008)

Setelo-boyás, (2012) menggambarkan mekanisme reaksi *hydrocracking* seperti Gambar 2.10, dimana trigliserida dikonversi menjadi hidrokarbon, yang utama adalah n-parafin pada temperature antara 300-450 °C dan tekanan hidrogen diatas 3 Mpa, dengan hasil samping berupa CO, CO₂ dan air. Penghilangan oksigen dari trigliserida terjadi melalui reaksi yang berbeda yaitu hidrideoksigenasi, dekarbonilasi, dan .dekarboksilasi.



Gambar.2.10 Reaksi molekuler yang terjadi dalam hidrokonversi trigliserida (triolein)

Setiap mol triolein membutuhkan 10 mol hidrogen dan menghasilkan 2 heptadecane, 1 mol octadecane, 1 mol propane, hidrokarbon punya 1 atom karbon lebih sedikit dbandingkan rantai asam lemak bebasnya, contohnya pentadecane dan heptadecane yang merupakan produk dari dekarboksilasi dan dekarbonilasi (dengan produk samping CO dan CO₂), sementara hidrokarbon yang memiliki jumlah atom yang sama dengan rantai asam lemak bebasnya merupakan hasil dari reaksi hidrogenasi (dengan H₂O sebagai produk sampingnya). Hal yang umum untuk digunakan menentukan reaksi apa yang mendominasi adalah nilai rasio antara C₁₇/C₁₈, selain itu bisa juga dengan rasio CO₂ dan CO untuk menentukan selektifitas dekarboksilasi terhadap dekarbonilasi, selanjutnya melalui distribusi produk yang ditentukan oleh tekanan reaksi, karena semakin tinggi tekanan hidrogen maka reaksi hidrideoksigenasilah yang mendominasi, sebaliknya semakin rendah tekanan hidrogen maka reaksi dekarboksilasi akan meningkat.

Faktor- Faktor yang Mempengaruhi Reaksi *Hydrocracking*

1. Komposisi Minyak

Yield gas akan semakin besar dengan semakin pendeknya rantai dan derajat ketidakjenuhan minyak nabati, selektivitas terbentuknya alkana meningkat dengan derajat kejenuhan minyak nabati, semakin banyak komponen yang tidak jenuh dalam minyak nabati akan meningkatkan proses siklisasi, (Rocha Filho, 1992)

2. Suhu Reaksi

Konversi meningkat dengan naiknya temperatur reaksi, begitu pula dengan *rate cracking*, yield *gasoline* meningkat dengan naiknya suhu reaksi (hanafi, 2015). Selektivitas terbentuknya alkana meningkat dengan naiknya temperatur reaksi (maksimum 360°C) kemudian menurun lagi dengan naiknya suhu (Rocha Filho, 1992), semakin tinggi suhu reaksi maka *cetane number* dari *biofuel* yang dihasilkan akan semakin besar (Setelo-Boyas, 2012)

3. Tekanan Hidrogen

Hanafi melaporkan bahwa dengan semakin meningkat tekanan reaksi maka yield *gasoline* akan meningkat sementara yield *kerosene* dan diesel akan menurun, dan reaksi yang dominan adalah reaksi hidrideoksigenasi (Hanafi et al., 2015)

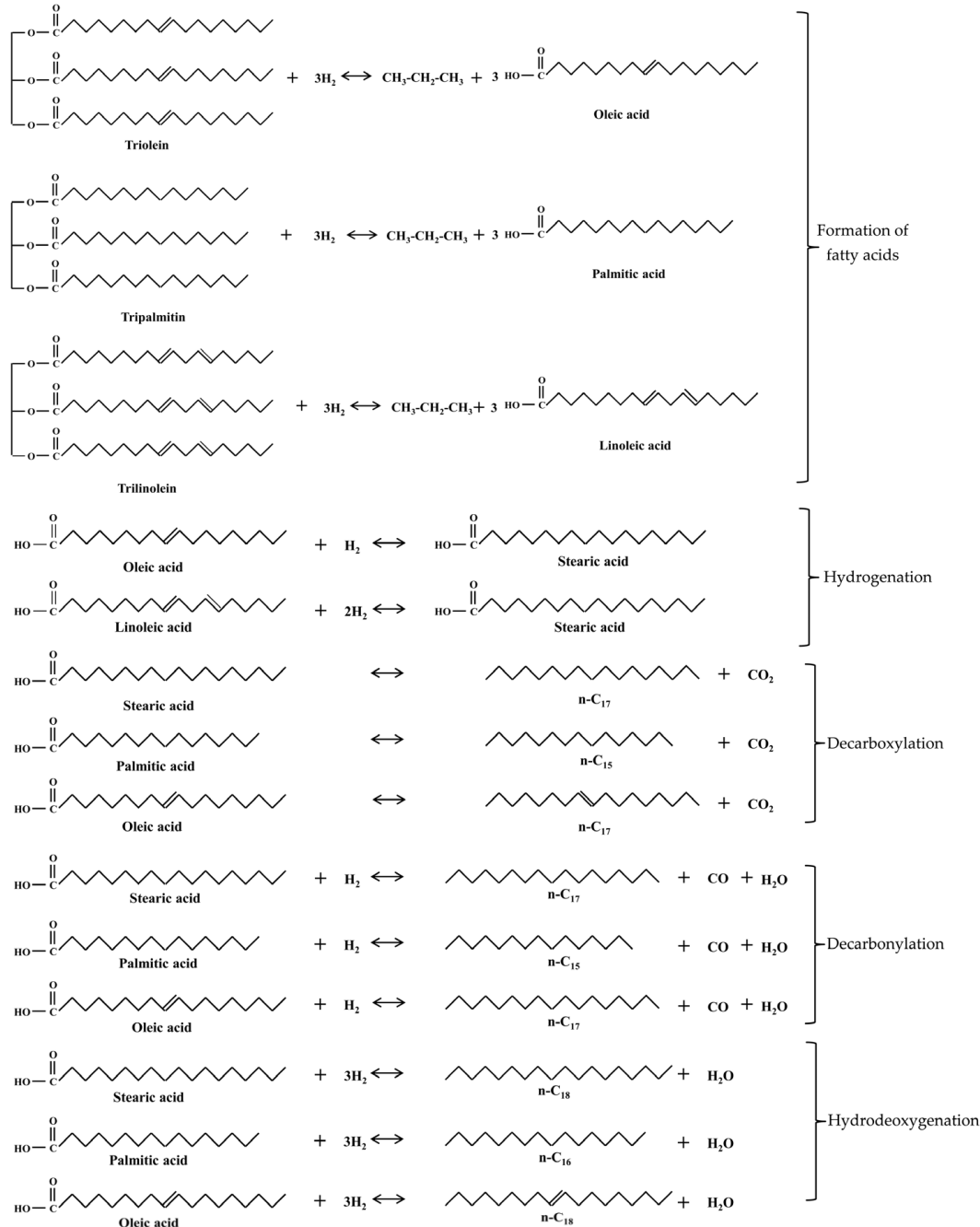
4. Jenis Katalis

Tabel 2.4 Jenis-jenis katalis yang digunakan dalam hidrocracking

Jenis Katalis	Performa	Referensi
CoMo/Titania – Silica, NiMo/ Titania-Silica CoMo/ γ Al ₂ O ₃ NiMo/ γ Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> Konversi dengan titania-silica support lebih rendah dibandingkan γAl₂O₃ Support titania-silica memberikan yield kerosene (C₉-C₁₄) lebih tinggi dibandingkan yield (>C₁₈) Katalis NiMo lebih aktif 2-6 kali dibandingkan katalis Co-Mo 	Sharma dkk, 2012
NiMo/ Zeolit	<ul style="list-style-type: none"> Menghasilkan yield gasoline dalam jumlah besar 	Liu dkk, 2011
Pt/H-Y Pt/HZSM5 NiMo/ γ Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> Pt zeolite memberikan aktivitas yang kuat baik untuk hidrogenasi maupun cracking Diantara ketiga katalis yang memberikan yield diesel paling tinggi adalah Ni-Mo/ γ Al₂O₃ 	Setelo-Boyás, 2011
Pd/SAPO	<ul style="list-style-type: none"> Produk utama C17, C18, dan isoparafin Merupakan katalis yang aktivitasnya tinggi pada hidrokonversi dan isomerisasi, tetapi akan terdeaktivasi hanya dalam beberapa jam operasi 	Kikhtyanin dkk,2010
NiMo/Al ₂ O ₃ NiW/Al ₂ O ₃ CoMo/ Al ₂ O ₃ CoW/Al ₂ O ₃ NiMo/SiO ₂ NiMo/TiO ₂ NiMo/SBA-15 NiMo/ <i>Hydrotalcite</i> NiCoMo/Al ₂ O ₃ CoNiW/Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> Katalis yang paling aktif pada suhu reaksi 250-270 °C adalah NiMo/Al₂O₃ dan mengakibatkan reaksi deoksigenasi Aktivitas paling lemah adalah pada katalis CoW Aktivitas silica dan titania rendah, mengontrol reaksi dekarboksilasi Luas permukaan yang besar SBA-15 mengakibatkan tingginya derajat deoksigenasi <i>Hydrotalcite</i> menunjukkan aktifitas yang lebih rendah dibandingkan dengan silica dan titania pada suhu reaksi 250 C tetapi aktifitasnya makin meningkat dengan naiknya suhu melebihi Silica dan Titania 	Horáček dkk, 2014
NiMo/ γ Al ₂ O ₃ NiMo/SAPO-11	<ul style="list-style-type: none"> NiMo/SAPO-11 (610μmol/gr)memiliki situs asam yang lebih besar daripada NiMo/γ Al₂O₃ (190 μmol/gr) Selektifitas terhadap reaksi dekarboksilasi lebih besar NiMo/SAPO-11 dibandingkan dengan NiMo/γ Al₂O₃ NiMo/γ Al₂O₃ lebih selektif kearah reaksi hidrideoksigenasi 	Chen dkk, 2015

5. LHSV (*Liquid Hour Space Velocity*)

Secara keseluruhan konversi meningkat dengan LHSV ; semakin tinggi LHSV yield C₉ (Gasoline) semakin kecil, sementara yield C₁₀-C₁₈ (kerosine/diesel) meningkat, tetapi untuk reaksi yang mendominasi antara dekarbonilasi, dekarboksilasi, dan hidrodoksigenasi tidak terlalu dipengaruhi oleh LHSV. Hanafi. (2015)



Gambar 2.11 Rute reaksi selama proses hidroproses trigliserida, (Guzman dkk, 2010)

Gambar 2.11 menunjukkan kemungkinan mekanisme reaksi yang mungkin pada trigliserida terkonversi menjadi parafin rantai lurus, komposisi minyak terdiri dari triolein tri palmitin, trilolinolein (lemak tak jenuh), asam lemak bebas dibentuk karena scission propane dari glikol pada molekul trigliserida karena adanya hidrogen. 3 mol asam oleat, palmitat, dan linoleat terbentuk, tahap selanjutnya proses hidrogenasi yang akan menjenuhkan asam oleat dan linoleat, sementara asam palmitat sudah terjenuhkan terlebih dahulu. Kemudian 3 reaksi yang umum terjadi untuk menghilangkan oksigen adalah dekarbonilasi dan dekarboksilasi yang akan membentuk hidrokarbon yang punya 1 atom karbon lebih sedikit dari asam lemak bebasnya, sementara hidrideoksigenasi mempertahankan jumlah atom karbon sama dengan asam lemak bebas induknya. Maka parafin rantai lurus yang terbentuk antara C₁₅-C₁₈. Guzman dkk, 2010 menyatakan bahwa terbentuk juga alkohol dan ester selama terjadinya proses *hydroprocessing* trigliserida.

Menurut Roesyadi (2012), reaksi *hydrocracking* merupakan reaksi eksotermis banyaknya hidrogen yang dimasukkan sebagai feed mempunyai pengaruh pada produk yang dihasilkan, semakin banyak jumlah hidrogen maka produk akhir banyak mengandung olefin, dimana semakin banyak kandungan olefin angka oktan semakin rendah.

Menurut Boyás dkk (2012) bila dibandingkan dengan transesterifikasi untuk menghasilkan FAME (methyl ester asam lemak) atau biodiesel, *hydrocracking* minyak nabati memiliki keuntungan sebagai berikut:

1. Produk kompatibel dengan mesin yang ada
2. Fleksibel dengan bahan baku, misalnya kandungan asam lemak bebas dalam minyak nabati tidak menimbulkan masalah.
3. Harga *Cetane Number* yang lebih tinggi
4. Stabilitas oksidasi tinggi (kadar O₂ nol)
5. Tidak ada produk samping yang membutuhkan pemisahan lanjut
6. Distribusi tidak memerlukan alat tambahan karena bisa menggunakan alat distribusi diesel dari minyak bumi.
7. Kinerja baik pada cuaca dingin.

2.5 Katalis

Definisi katalis pertama kali dikemukakan oleh ostwald, yaitu suatu substansi yang mengubah laju suatu reaksi kimia tanpa mengubah besarnya energi yang menyertai reaksi tersebut. Menurut Wilkinson (1989) katalis adalah zat yang dapat mempengaruhi kecepatan reaksi, akan tetapi zat tersebut tidak mengalami perubahan kimia pada akhir reaksi. Katalis pada umumnya merubah laju reaksi dengan pembentukan mekanisme reaksi yang mungkin berbeda. Mekanisme yang dirubah oleh katalis memiliki energi aktivasi yang lebih kecil dibandingkan dengan mekanisme reaksi yang tidak menggunakan katalis.

2.5.1 Nikel sebagai katalis

Logam nikel dipergunakan secara luas sebagai katalis untuk hidrogenasi atau pembekuan minyak yang merupakan bahan dasar yang digunakan dalam pembuatan sabun dan produk-produk makanan, untuk pembuatan hidrogen dari gas alam atau gas buangan yang dihasilkan dari pemurnian dan pemecahan minyak bumi. Proses yang menggunakan nikel dalam jumlah besar sebagai katalis adalah hidrogenasi dari minyak, seperti : biji kapas, biji rami, kacang kedelai, biji tumbuhan, ikan paus, ikan gembung. Hal ini ditetapkan sebagai salah satu cara yang efektif untuk menghilangkan bau amis ikan dari minyak ikan, dan kemudian minyak ini dijernihkan sehingga dapat digunakan untuk dikonsumsi.

Katalis nikel mampu mengadsorpsi gas hidrogen pada permukaannya saja dan mengaktifkan ikatan hidrogen-hidrogennya, sehingga gas hidrogen menjadi lebih mudah bereaksi. Semakin luas permukaan logam katalis, maka akan semakin banyak gas hidrogen yang diserap. Demikian pula dengan semakin besar luas permukaan, maka kontak yang terjadi antara zat-zat yang bereaksi juga bertambah banyak, sehingga kecepatan reaksi juga bertambah besar pula

Keunggulan Ni sebagai katalis adalah ikatan yang dibentuk antar Ni dengan reaktan relatif lemah sehingga produk reaksi mudah terlepas dari permukaan katalis. dengan demikian, proses reaksi dapat berlangsung lebih cepat, meskipun produk reaksi memiliki range panjang rantai karbon yang cukup lebar (Satterfield, 1991).

Nikel dan cobalt adalah katalis yang paling sering digunakan dalam proses hidrogenasi. Nikel lebih ekonomis dan lebih efisien daripada logam lainnya

(ketaren, 1986). Dalam Sistem Periodik Unsur (SPU) nikel terletak disebelah kanan kobalt pada periode IV. Unsur-unsur dalam satu periode memiliki keelektronegatifan makin kekanan makin besar karena jari-jari atom yang semakin kecil. Jari-jari atom yang kecil menyebabkan tarikan elektron terluar dengan inti semakin kuat. Nikel memiliki keelektronegatifan yang lebih besar dari pada kobalt, sehingga kemampuan nikel dalam menarik elektron dari atom lain semakin besar. Hal ini yang mengakibatkan nikel daya hidrogenasi yang lebih baik daripada kobalt. Menurut Bond, 1962 dalam mohsin, 1991 urutan kereaktifan logam dalam aktivitas hidrogenasi olefin adalah sebagai berikut $Rh > Pt > Pd > Ni > Ir > Co > Fe > Cu > Ag$

2.5.2 Support Katalis

Support katalis biasa digunakan dengan tujuan menggabungkan komponen katalis yang memiliki dispersi yang tinggi dengan katalis yang memiliki *thermostability* yang baik. *Support* material memungkinkan terbentuknya partikel besar katalis yang terdiri dari kristal kecil yang sangat mudah mengalami sintering agar tidak bergabung dan menjadikannya terpisah maka digunakan *support*. Satterfield, 1991 melaporkan kestabilan terhadap sintering pada support-support berikut ini $MgO > Al_2O_3 > SiO_2 > TiO_2$.

Pemilihan support didasarkan pada karakteristik tertentu yang diinginkan seperti dibawah ini:

1. Sifat inert
2. Sifat mekanik diinginkan, termasuk resistensi gesekan, kekerasan, kekuatannya terhadap tekanan dan tahan korosi.
3. Stabilitas kondisi reaksi dan regenerasi
4. Luas permukaan. Luas permukaan yang tinggi biasanya diinginkan, walau tidak selalu seperti itu
5. Porositas yang cukup banyak, termasuk ukuran pori rata-rata dan distribusi ukuran pori
6. Harga yang tidak terlalu mahal

Tabel 2.5 Jenis-jenis support katalis yang biasa digunakan dan karakter-karakter utamanya

<i>Support</i>	<i>Specific Surface Area (m²/g)</i>	<i>Pore Volume (ml/g)</i>
Low area:		
Alundum, Norton	0-1	0.33-0.45
Corumdu,, Alcoa T-61	0.07-0.34	0.08
Silicon Carbide,	<1	0.40
carborundum	0.04	
Pumice, Italian	2-30	0.5-6.1
Diatomaceous Earth	1-16	
Asbestos	<1	
Firebrick		
High Area:		
Alumina:	100	0.3
Alcoa F-10	200	0.2
Alcoa XF-21		
Silica-alumina:	350	0.5
Alcoa H-41	400-600	0.6-0.9
Cracking Catalysts	150	0.25
Bauxite	150-280	0.3-0.5
Clays, Bentonite	30-140	0.3
Magnesia	400-800	0.4-4.0
Silica Gel	90-1100	0.3-2.0
Activated carbon		

Sumber : Perego dkk (2007)

Support material yang *low surface area* umumnya digunakan untuk menyupport katalis yang sangat aktif dalam reaksi dimana ada reaksi samping yang akan mempengaruhi aktifitas dan selektifitas, sedangkan katalis dengan *high surface area* digunakan untuk preparasi logam murni.

2.5.3 Katalis *Hydrocracking*

Menurut Gosh, (2015) katalis yang digunakan untuk *hydrocracking* adalah campuran matrix oksida silika alumina yang dapat dkontrol ukuran pori dan keasamannya sehingga menghasillkan middle distilat, maka terkait dengan itu dibutuhkan support amorf yang bisa maksimalkan hasil middle distilat. Support amorf yang biasa digunakan adalah silica-alumina, alumina-boria, *mixed oxide* asam dan oksida inorganik terflorinasi.

Lempung yang ditreatment dengan asam adalah katalis yang pertama kali digunakan dalam proses *cracking*, tetapi kemudian digantikan dengan silika-

alumina amorf yang lebih aktif dan stabil. Zeolit dengan silica/alumina meningkatkan selektivitas kearah senyawa aromatis. Situs asam Lewis dan Bronsted dapat meningkatkan terbentuknya ion karbonium. Beberapa penelitian menunjukkan pengaruh diameter pori pada aktivitas katalis, selektivitas, laju dekativasi, Arahata dkk melaporkan bahwa katalis dengan diameter pori rata-rata kecil lebih efektif untuk proses *cracking*, desulfurisasi, dan denitrogenasi, sementara katalis dengan diameter pori rata-rata yang besar menghasilkan aktivitas lebih tinggi pada proses *deasphalting* dan *demetallation*. Paten jepang merekomendasikan penggunaan ukuran pori medium *zeolite* untuk proses *hydrocracking* (mohanty dkk, 1990)

Inti asam Bronsted berperan untuk merengkah ikatan rangkap (asam oleat) sedangkan inti asam Lewis berperan untuk merengkah ikatan tunggal (asam palmitat) pada struktur trigliserida minyak kelapa sawit (Wijanarko, dkk, 2006)

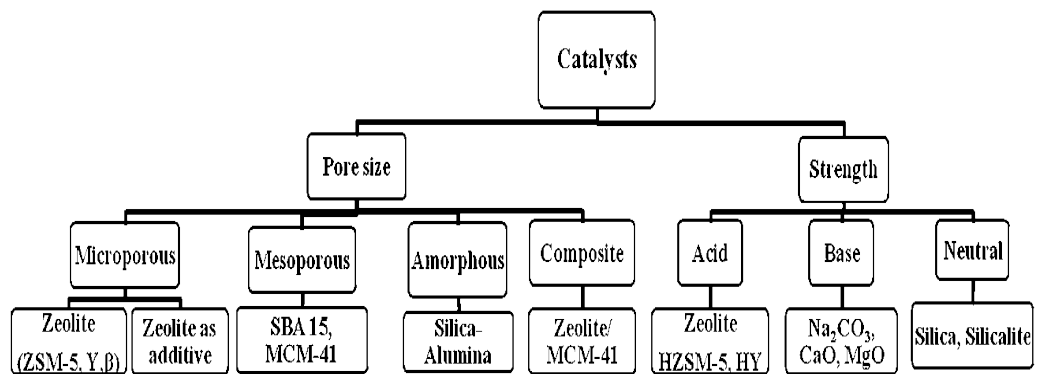
Karakteristik katalis untuk *hydrocracking* adalah mempunyai dua tipe situs aktif:

1. situs asam untuk isomerisasi dan *cracking* ikatan C-C hidrokarbon yang memiliki berat molekul yang besar
2. situs logam untuk fungsi hidrogenasi dan dehidrogenasi

Katalis *hydrocracking* yang umum adalah bimetalic NiW, NiMo, CoMo yang dipasang pada support zeolit, silica-alumina, amonia, dan yang terbaru adalah Pd, karena aktivitasnya katalisnya yang tinggi terhadap *hydrocracking*, selektivitas katalis tidak hanya tergantung pada komposisi katalis tetapi juga pada *support* katalis dan dispersi logam pada *support* yang digunakan.

Taufiqurrahmi dkk (2012) pada konversi katalitik langsung, pemilihan katalis sangat berperan penting dalam mengontrol yield produk dan selektifitas komponen yang ada dalam *biofuel*. Properti katalis diatur oleh keasaman, bentuk pori, dan ukuran pori katalis, beberapa tipe katalis mikropori (*Zeolite*), mesopori (MCM-41, SBA 15), makropori (silica-alumina, alumina) dan campuran mikropori dan mesopori telah digunakan untuk produk *biofuel* dari minyak sawit, minyak goreng bekas, campuran asam lemak bebas, minyak kedelai, dan minyak bunga matahari

Katalis *cracking* dibagi menjadi kategori, berdasarkan keasaman dan ukuran pori katalis seperti terlihat pada Gambar 2.12



Gambar 2.12 Katalis untuk produksi *biofuel* melalui katalitik *cracking* (Taufiqurrahmi dkk, 2012)

Katalis heterogen yang baik adalah katalis padat berpori dengan luas permukaan yang besar. Katalis dengan luas permukaan besar dan nilai keasaman tinggi akan menunjukkan aktivitas *hydrocracking* yang bagus dan memperoleh nilai konversi yang tinggi. Rasio gasoline dan kerosine terhadap diesel meningkat dengan meningkatnya ukuran pori, dan bisa disimpulkan bahwa ukuran pori katalis mempengaruhi distribusi produk liquid *hydrocracking* (Gosh, 2015). Menurut Setelo-Boyás, (2012) Katalis terbaru yang disintesis haruslah memenuhi kriteria sebagai berikut:

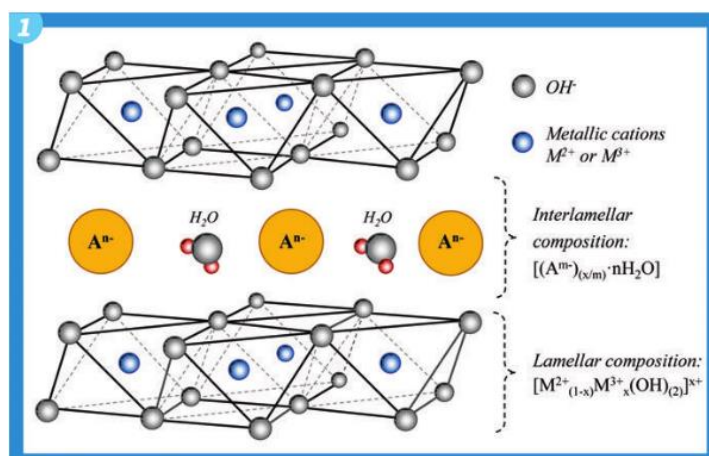
1. Aktivitasnya lebih tinggi terhadap deoksigenasi
2. Meminimalkan terbentuknya *coke*
3. Tahan air
4. Kemampuan diregenerasi dalam sekali proses
5. Memiliki toleransi yang tinggi terhadap racun kimia
6. Dapat digunakan dalam proses komersil

2.6 Hydrotalcite

Layered Double hydroxides (LDH), *hydrotalcite like* (HTL), *hydrotalcite-type*, *anionic clays*, adalah nama-nama yang umum yang digunakan dalam kekelompok *layered material*. Mineral pertama yang pertama kali ditemukan dalam golongan *layered material* adalah *hydrotalcite* di swedia tahun 1842 dengan rumus umum $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, material ini biasa digunakan sebagai

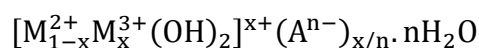
catalyst, catalyst support, adsorbent, anion scavenger, anion exchanger, polymer stabilizer, antacids, antipeptins, and stabilizer (Rives, 2001)

2.6.1 Struktur *hydrotalcite*



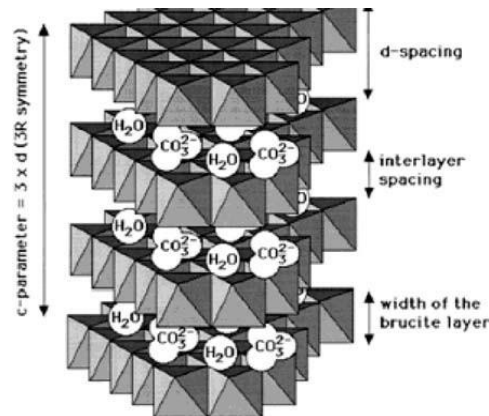
Gambar 2.13.Struktur *Hydrotalcite*

Hydrotalcite adalah mineral yang termasuk dalam golongan *anionic clays*, mengandung spesies anionik dalam ruang interlamelar (*the interlamellar space*). Senyawa ini memiliki rumus umum sebagai berikut :



Dimana M^{2+} menunjukkan kation metalik bervalensi dua, seperti Mg, Fe, Co, atau Zn. Sedangkan, M^{3+} menunjukkan kation metalik bervalensi tiga seperti Al dan A^{n-} menunjukkan anion dengan n merupakan muatan negatifnya, misalnya CO_3^{2-} . Serta nilai $x = M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$, sehingga nilai x berkisar antara 0,1 hingga 0,5. Diagram skematik yang menunjukkan struktur dari *hydrotalcite* ditunjukkan pada Gambar 2.15 (Gomes dkk, 2011)

Komposisi *hydrotalcite* mempunyai struktur berlapis yang terbentuk secara alami mirip Brucite $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$ bermuatan positif. Muatan positif yang ada merupakan hasil pertukaran sebagian kation M^{2+} dengan kation M^{3+} dan di seimbangkan oleh anion penyeimbang pada interlayer. Metode sintesis yang berbeda akan menghasilkan beberapa perbedaan dalam struktur kristal, karakter dan aplikasi *hydrotalcite*.



Gambar 2.14 Struktur ideal *double layered hydroxide* dengan interlayer anion (Rives, 1999)

Terkait dengan struktur *hydrotalcite* yang memiliki jembatan ion antara lapisan metal *hydrotalcite* logam bermuatan positif akan memberikan struktur pori pada *hydrotalcite*. Variasi ion logam yang di gunakan untuk memodifikasi muatan permukaan dari *hydrotalcite*, selain itu juga memvariasikan anion yang digunakan sebagai pillar juga akan efektif untuk mendapatkan jarak interlayer yang cocok sesuai dengan berbagai aplikasi *hydrotalcite*, beberapa diantaranya sebagai berikut

- Penggunaan dalam unit *Fluidised Catalytic Cracking Unit* (FCCUs)
- Support untuk katalis logam noble (Pd,Pt)
- Material prekursor untuk katalis melalui kalsinasi

Ada banyak penelitian terkait properti katalis *hydrotalcite*, dan dikemukakan bahwa peningkatan kristalinitas dan jarak interlayer akan diikuti dengan peningkatan aktivitas katalis dari *hydrotalcite*..

2.6.2 Metode Preparasi *Hydrotalcite*

Hydrotalcite terdapat di alam sebagai mineral dan dapat juga disintesis di laboratorium dengan berbagai metode tergantung kebutuhan spesifikasi dan properti komposisi *hydrotalcite*.

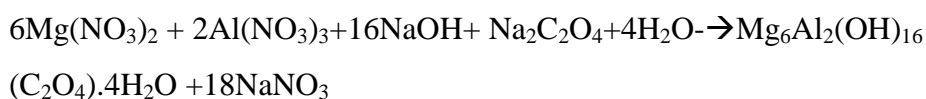
Menurut basahel (2014), berikut adalah beberapa metode sintesis *hydrotalcite*

1. Metode *Coprecipitation*

Metode ini adalah yang paling umum digunakan untuk preparasi *hydrotalcite*, proses ini melalui penambahan secara perlahan larutan campuran garam logam divalent dan trivalent kedalam reaktor yang sudah berisi air, dan kemudian larutan kedua (larutan alkali) ditambahkan juga kedalam reaktor untuk

menjaga PH tetap pada nilai yang diinginkan (Rives, 2001). Nilai PH yang digunakan harus dipilih secara hati-hati, jika nilai PH terlalu rendah maka tidak semua ion logam akan terpresipitasi, tetapi disisi lain jika terlalu tinggi dikhawatirkan salah satu logam atau lebih akan terpisah.

Copresipitasi dapat dilakukan dengan pada kondisi *low* atau *high super* saturasi, presipitasi pada kondisi *low super* saturasi biasanya dilakukan dengan penambahan secara perlahan campuran larutan garam divalent atau trivalent dengan ratio tertentu kedalam larutan yang diinginkan menjadi anion interlayer, larutan kedua yang ditambahkan adalah larutan alkali pada PH tetap agar dapat meningkatkan copresipitasi dua garam tersebut. Katalis yang diperoleh dengan copresipitasi *low* supersaturasi biasanya lebih kristal dibandingkan yang diperoleh dengan kondisi *high* supersaturasi. Pada kondisi *high* supersaturasi penambahan campuran larutan logam dengan larutan anion dilakukan secara cepat dengan terlebih dahulu dipanaskan pada temperatur presipitasi (Cavani, 1991), kristal yang diperoleh biasanya lebih amorf.

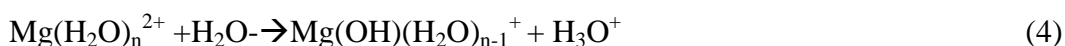


Faktor-faktor yang harus dipertimbangkan ada proses presipitasi *hydrotalcite* adalah jenis kation, jumlah ratio, jenis anion, pH, temperatur, aging, dan metode presipitasinya.

2. Urea Hydrolysis

Metode *urea hydrolysis* menggunakan urea sebagai agen presipitasi, walaupun NaOH dapat digunakan untuk menggantikan urea, tetapi urea terhidrolisis sangat lambat sehingga cocok digunakan kondisi *low* supersaturasi

Berikut adalah reaksi pembentukan *hydrotalcite* dengan metode *urea hydrolysis*



3. *Hydrothermal Treatment*

Untuk optimalisasi proses copresipitasi dan *urea hydrolysis* maka dilakukan proses *hydrothermal treatment*, proses ini akan menghasilkan struktur *hydrotalcite* yang lebih kristal karena adanya uap air pada temperatur yang tidak melebihi temperatur dekomposisi dari komponen *hydrotalcite*. Selain meningkatkan kristalinitas proses *hydrothermal* juga digunakan untuk menggantikan air sisa yang hilang selama proses sintesis *hydrotalcite* sebelumnya. proses ini juga akan meningkatkan ukuran partikel kristal yang terbentuk, ukuran partikel akan semakin meningkat dengan meningkatnya waktu *aging hydrothermal*.

4. *Combustion Synthesis*

Proses *combustion synthesis* dapat menghemat waktu dan energi karena proses kimianya berlangsung sangat cepat. Metode ini berdasarkan dekomposisi organic fuel seperti urea atau glisin, *fuel* akan menjadi sumber C dan H dimana pembakaran menghasilkan CO₂ dan H₂O yang akan membentuk kompleks dengan ion logam, proses ini harus didukung dengan suplai energi panas terhadap material prekursor. *Combustion method* ini tidak membutuhkan solvent dan waktu reaksi yang lama, hanya dibutuhkan beberapa menit pemanasan dan *fuel* akan terkonversi menjadi *hydrotalcite*.

5. *Sol-Gel Method*

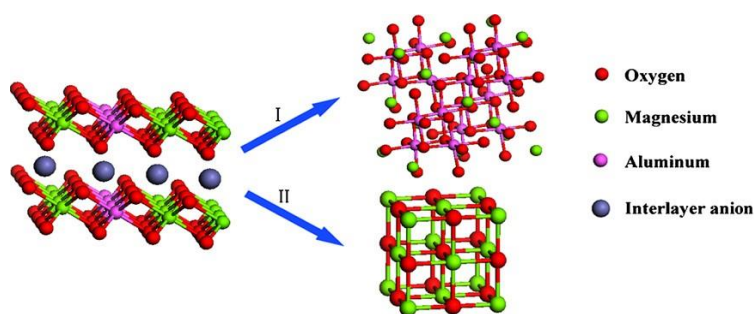
Metode sol-gel terkenal karena biaya yang murah dan kemurnian produk yang dihasilkannya besar. Struktur dan homogenitas katalis dapat dikontrol pada saat sintesis dengan cara memvariasikan komposisi dari prekursor, temperatur, waktu aging dan waktu penambahan/pengambilan reaktan. Selama proses sol-gel logam prekursor seperti garam inorganic atau logam organik dihidrolisis dalam air atau pelarut organik dalam temperatur ruangan dan akan menghasilkan sol partikulat atau polimer, garam tidak terlarut dapat juga dihidrolisis dengan menambahkan panas atau memilih pelarut yang lebih cocok. Untuk meningkatkan dispersi logam dalam larutan dapat dilakukan dengan menambahkan sejumlah asam atau basa yang sesuai kedalam larutan sol selama proses *hydrolysis* untuk memfasilitasi proses peptisasi larutan.

6. *Microwave Irradiation*

Radiasi Microwave dapat langsung digunakan pada campuran sol yang telah diperoleh pada metode sebelumnya. Microwave memberikan radiasi non-ionisasi elektromagnetik, sepanjang interaksi antara cairan dan material padatan, microwave menghasilkan reorientasi dipol pada material dielektrik dan konduksi ion jika ada ion yang dapat dilepas dari medan. Dengan cara ini memungkinkan untuk mendapat pemanasan yang merata pada material, mengurangi gradien temperatur karena energi ditransfer melalui konduksi, konveksi, dan radiasi pada permukaan vessel. Penggunaan radiasi microwave sebagai sumber panas tidak hanya akan mengurangi waktu anging juga akan meningkatkan kristalinitas serta meningkatkan *surface area*, apalagi jika ditambahkan dengan *treatment ultrasonic* selama waktu aging maka akan diperoleh ukuran partikel yang kecil dan *surface area* yang besar.

Hydrotalcite telah digunakan sebagai katalis heterogen karena material tersebut mampu memunculkan luas permukaan yang besar setelah kalsinasi, Kuśtrowski dkk, 2004 menyebutkan bahwa pada kalsinasi diatas 600°C , *hydrotalcite* akan berubah menjadi logam oksida campuran yang memiliki luas permukaan yang besar.

skema pada Gambar 2.15 dibawah ini menggambarkan perubahan struktur *hydrotalcite* setelah mengalami kalsinasi dari suhu 800°C selama 4 jam (Yuan dkk, 2013)



Gambar 2.15 skema yang merepresentasikan dua perubahan fasa yang dialami *hydrotalcite* I: *hydrotalcite* berubah jadi spinel, II: *hydrotalcite* berubah menjadi kristal MgO

2.7 Bahan Bakar Minyak

2.7.1 Gasoline

Minyak bumi ringan dapat menghasilkan fraksi ringan yang digunakan sebagai komponen bahan bakar ringan dan menengah seperti : bensin, kerosin, dan solar. Bensin merupakan campuran kompleks dari senyawa hidrokarbon dengan kisaran titik didih 40-180°C (Harjono, 2000). Bensin yang baik adalah bensin yang memiliki nilai bilangan oktan tinggi, karena semakin tinggi bilangan oktana maka semakin rendah kemungkinan bensin menimbulkan ketukan (*knocking*), meningkatkan bilangan oktan bensin dengan mengubah hidrokarbon rantai lurus dalam bensin menjadi hidrokarbon rantai bercabang, seperti mengubah n-oktana menjadi isooktana.

Ada dua jenis bilangan oktana pada bensin, yakni:

1. *Motor Octane Number (MON)* : bilangan oktana pada gasoline yang diukur dalam kondisi mesin yang beroperasi lebih berat dan merupakan kecenderungan bensin mengalami *knocking* pada kecepatan tinggi
2. *Research Octane Number (RON)* : bilangan oktana pada gasoline yang diukur pada saat keadaan mesin beroperasi sedang dan merupakan kecenderungan gasoline untuk mengalami *knocking* pada pengendaraan biasa (Togar, 2012)

Physical Properties Gasoline menurut **International Occupational Safety and Health Information Centre ICSC-1400, ILO** antara lain:

1. *Boiling Point* : 20-200 °C
2. Densitas relatif (air =1) : 0.70 - 0.80
3. Kelarutan dalam air = 0
4. Densitas Uap Relatif (Udara=1) : 3-4
5. *Flash Point* : < 21°C
6. *Auto-ignition temperature*: ~250°C
7. *Explosive limits*, vol% in air: 1.3-7.1

Indonesia memiliki Bahan bakar minyak jenis bensin yakni Bensin 90, Premium 88, Pertamina -91, dan Pertamina Plus -95, dimana spesifikasi dari ketiga jenis tersebut berdasarkan pada SK Dirjen Migas No. 3674 K/24/DJM/2006, SK Dirjen Migas No. 313 .K/24/10.DJM.T/2013 seperti pada tabel 2.6 berikut:

Tabel.2.6 Spesifikasi bensin di Indonesia

Sifat	Satuan	Premium	Bensin 90	Pertamax	Pertamax Plus	Metode Uji
Angka Oktana Riset	RON	88	90	91	95	D-2699
Densitas	Kg/m ³		715	715-780		D-1298
Kandungan PB (max)	g/ft	0,30	Tidak dizinkan injeksi timbang	0,013	0,013	D-2547
Tekanan uap Reid pada 37,8 °C	K,Pa	62	45	45-60	45-60	D-323
Getah Purwa (Gum)	Mg/10 Oml	4	-	4	4	D-381
Kandungan Belerang (max)	%- massa	0,20	-	0,10	0,10	D-1266
Kandungan Aromatik	%-vol	-	-	50	50	D-1319

Sumber :Nasution dkk, 2010

2.7.2 Kerosene

Minyak tanah atau minyak gas, *Kerosene* atau Paraffin adalah cairan hidrokarbon tidak berwarna yang mudah menguap dan meledak diatas suhu 37°C, warna kuning pucat dan berbau khas. Dahulu minyak tanah digunakan sebagai sumber bahan bakar kompor dan lampu minyak tanah tetapi sekarang penggunaanya lebih banyak sebagai sebagai bahan bakar mesin jet (lebih teknikal *Avtur*, *Jet-A*, *Jet-B*, *JP-4* atau *JP-8*). *Avtur* (bahan bakar mesin jet) adalah minyak tanah dengan spesifikasi yang diperketat, terutama mengenai titik uap dan titik beku.

Physical Properties Kerosene menurut International Occupational Safety and Health Information Centre ICSC-0663, ILO antara lain:

1. *Boiling Point* : 150-300 °C
2. *Melting Point* : -20°C
2. Densitas relatif (air =1) : 0.80
3. Kelarutan dalam air : 0
4. Densitas Uap Relatif (Udara=1) : 4.5
5. *Flash Point* : 37-65°C
6. *Auto-ignition temperature*: 220°C
7. *Explosive limits*, vol% in air: 0.7-5

Spesifikasi Avtur ditetapkan dengan SK Dirjen Migas No.33633 K/10/DJM.T/2011, yang ditampilkan pada tabel 2.7 berikut :

Tabel 2.7 Karakteristik avtur di Indonesia

Karakteristik	Unit	Avtur	ASTM
Viskositas pada -20°C	mm ² /s	8 (max)	D 445
Titik nyala	° C	38 min	IP 170
Densitas Pada 15 °C	Kg/m ³	775-840	D 4052
Titik Beku	° C	-47 (Max)	ASTM 2386
Keasaman Total	Mg KOH/gr	0.015 (Max)	
Kandungan Aromatik Total	% V/V	26.5 (Max)	ASTM 6379
Total Sulfur	% m/m	0.3	
Warna	No.ASTM	-	D6045

2.7.3 Diesel (gasoil)

Bahan bakar mesin diesel adalah fraksi minyak bumi dengan titik didih sekitar 175-370°C. Kualitas bahan bakar diesel dinyatakan dengan angka setana (*Cetane Number*), yang dapat diperoleh dari perbandingan antara keterlambatan menyala bahan bakar pembanding (*reference fuels*). Sebagai bahan bakar pembanding menggunakan setana atau n-heksadekan(C₁₆H₃₄), (Harjono, 2000)

Physical Properties Diesel menurut International Occupational Safety and Health Information Centre ICSC-1561, ILO antara lain:

1. *Boiling Point* : 282-338 °C
2. *Melting Point* : -(30-18)°C
2. Densitas relatif (air =1) : 0.87-0.95
3. Kelarutan dalam air, g/100ml at 20°C: 0.0005
5. *Flash Point* : 52°C
6. *Auto-ignition temperature*: 254-285°C
7. *Explosive limits*, vol% in air: 0.6-6.5

Indonesia memiliki dua jenis minyak solar yaitu : minyak solar 48 dan minyak solar 51, dimana spesifikasinya ditetapkan dengan SK Dirjen Migas No.3674 K/24/DJM/2006, yang ditampilkan pada tabel 2.8 berikut :

Tabel 2.8 Karakteristik solar di Indonesia

Karakteristik	Unit	Solar 48	Solar 51	ASTM
Angka setana	-	48	51	D 613
Viskositas pada 40°C	mm ² /s	2.0	0.2	D 445
Titik nyala	° C	60	55	D 93
Titik tuang	° C	-	18	D 97
Residu karbon	% m/m	18	0,3	D 4530
Kandungan air	mg/kg	500	500	D 1744
Warna	No. ASTM	3.0	3.0	1500

Sumber :Nasution, dkk, 2010

2.8 Studi Penelitian Terdahulu

Tabel 2.9. Penelitian terdahulu

JUDUL PENELITIAN	HASIL	PUSTAKA
Catalytic deoxygenation of triglycerides to hydrocarbons over supported nickel catalysts	Ni-Al, Ni Mg Al dan MgAl Double Layered Hydroxides dapat mengkonversi trigliserida menjadi hidrokarbon dengan konversi bervariasi 19.1 %- 54.4 %	Chemical Engineering Journal 189-190 (2012) hal.346-355 Tonya Morgan, Eduardo Santilan –Jimenez, Anne E.Harman-Ware, Yaying Ji, Daniel Grubb, Mark Crocker
HDO catalysts for triglycerides conversion into pyrolysis and isomerization feed stock	<i>Hydrotalcite</i> sebagai support katalis NiMo sebagai katalis konversi trigliserida menjadi hidrokarbon dengan konversi sekitar 77 %	Fuel 121 (2014) 57-64 Jan Horáček, Zdeněk Tišler, Vlastimil Rubáš, David Kubička
Hydrocarbon production from decarboxylation of fatty acid without hydrogen	MgO dengan berbagai rasio berhasil mengkonversi asam oleat lebih dari 98% dengan oksigen kurang dari 1%, dengan rasio MgO dan suhu reaksi yang tidak boleh terlalu rendah	Catalyst Today 156 (2010) 44-48 Jeong-Geol Na, Bo Eun Yi, Ju Nam Kim, Kwang Bok Yi, Sung-Youl Park, Jong-Ho Park, Jong-Nam Kim, Chang Hyun Ko
Selective catalytic decarboxy-cracking of triglyceride to middle-distillate hydrocarbon	Katalis MgO ter support dapat digunakan pada proses dekarboksilasi – Cracking minyak sawit dan trigliserida yang lain dan memperoleh hidrokarbon dalam range middle distilat	Catalysis Today 164 (2011) 410-414 H. Tani, T. Hasegawa, M. Shimouchi, K. Asami, K. Fujimoto
<i>Hydrocracking</i> of Calophyllum inophyllum Oil With Non-sulfide CoMo Catalysts	<i>Hydrocracking</i> minyak nyamplung dengan katalis CoMo dengan berbagai support katalis dengan perolehan konversi 99, 9% pada loading logam 10%, hasilnya selektif terhadap gas oil	<i>Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis</i> , Vol. 10 No. 1, 61–69 Rasyid, R., Prihartantyo, A., Mahfud, M. and Roesyadi, A. (2015), “.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

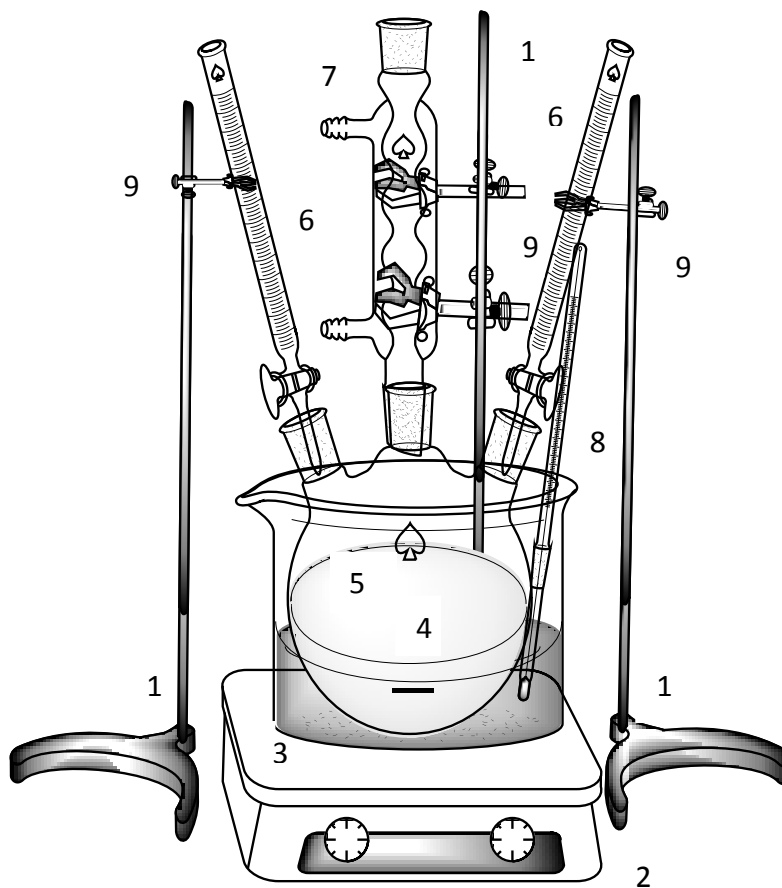
3.1 Deskripsi Penelitian

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis *Ni/hydrotalcite* dan *hydrocracking* minyak myamplung di Laboratorium Teknik Reaksi Kimia, Jurusan Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya. Katalis hasil sintesis dikarakterisasi awal dengan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) untuk melihat gugus fungsi utama yang ada pada katalis, selanjutnya struktur kristal katalis dikarakterisasi dengan difraktometer sinar $-X$, luas permukaan (S_{BET}) dan volume pori dengan metode adsorpsi desorpsi nitrogen, jumlah kandungan logam terimpregnasi dengan *menggunakan Atomic Absorption Spectrofotometry* (AAS). Uji katalis dilakukan dengan *hydrocracking* minyak nyamplung dan uji terhadap biofuel yang dihasilkan dengan *Gas Chromatography - Mass Spectrometry* (GC-MS) untuk mengetahui komposisinya baik secara kualitatif dan kuantitatif. Selanjutnya dihitung konversi reaksi, yield produk cair (gasoline, kerosene, dan gas oil) serta selektivitas nya terhadap produk yang paling banyak.

3.2 Bahan dan Alat Penelitian

Bahan yang digunakan adalah minyak nyamplung (*Calophyllum Inophyllum*) yang diperoleh dari Kabupaten Kroya, Magnesium Hexahydrat ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), Aluminium nonahydrat ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), Natrium hidroksida (NaOH), Natrium Carbonat (Na_2CO_3), Aquades

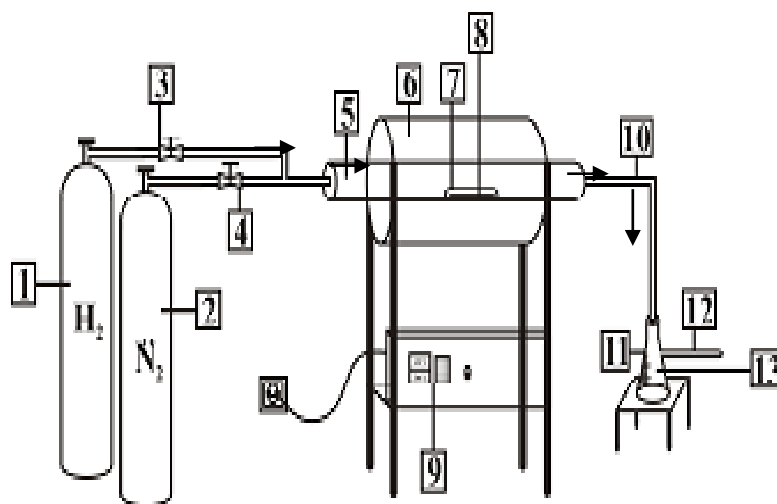
Peralatan yang digunakan adalah seperangkat sintesis katalis (gambar 3.1), peralatan kalsinasi katalis (gambar 3.2), peralatan *hydrocracking* reaktor batch berpengaduk (gambar 3.3), oven, *hotplate*, dan alat-alat gelas.



Keterangan :

1. Statif
2. Hotplate
3. Beaker Glass
4. Magnetic Stirrer
5. Labu leher Tiga
6. Buret
7. Kondensor
8. Termometer
9. Klem

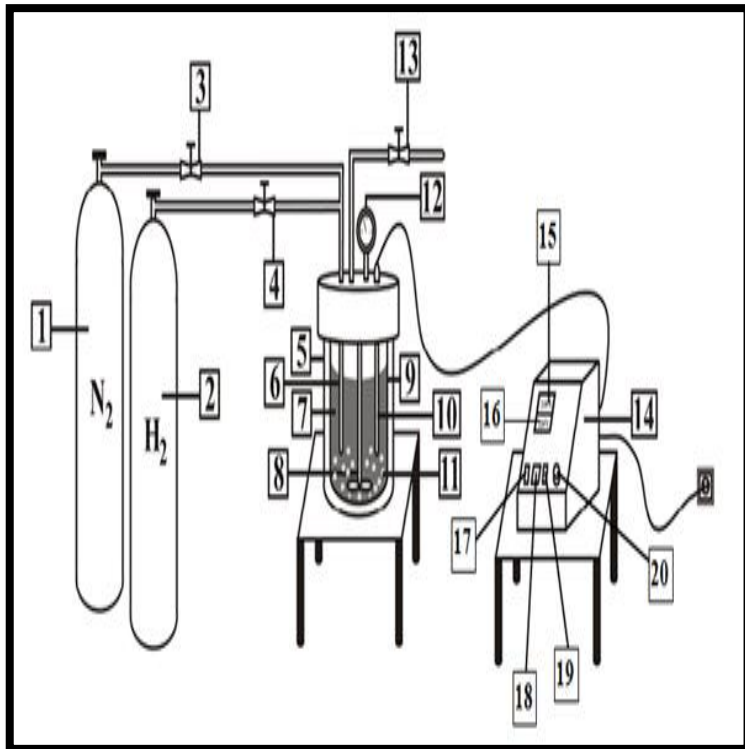
Gambar 3.1 Peralatan sintesa *hydrotalcite*,



Keterangan :

1. Tabung gas H_2
2. Tabung gas N_2
3. Valve tube gas H_2
- 4 Valve tube gas N_2
5. Reaktor kalsinasi,
6. Furnace
7. Nucelle
8. Katalis
9. Panel control furnace
10. Tube gas outlet
11. Vakuum fest
12. Gas keluar
13. Air

Gambar 3.2. Peralatan kalsinasi katalis



Keterangan :

1. Tabung gas H₂,
2. Tabung gas N₂,
3. Valve tube gas H₂,
4. Valve tube gas N₂,
5. Heater,
6. Tube reaktor gas N₂/H₂,
7. Minyak nyamplung,
8. Pengaduk,
9. Reaktor
10. Thermocouple,
11. Katalis,
12. Indikator tekanan reaktor,
13. Gas outlet valve,
14. Panel control heater-reaktor,
15. Display temperature reactor,
16. Display temperature set point,
17. Tombol ON panel control heater-reaktor,
18. Tombol ON heater,
19. Tombol ON pengaduk,
20. Tombol pengaturan kecepatan pengaduk

Gambar 3.3. Rangkaian peralatan *hydrocracking*

3.3 Variabel Penelitian

Kondisi Operasi

a. Sintesa katalis

1. Ratio Al/Mg+Al 0.5
2. Waktu kalsinasi katalis 6 jam
3. Suhu kalsinasi 600°C

b. *Hydrocracking*

1. Berat katalis 5 gram
2. Tekanan 20 bar
3. Volume minyak 200 ml

Variabel Berubah

1. Pada proses preparasi katalis *hydrotalcite*, akan digunakan variabel sebagai berikut :
 - Metode preparasi katalis *incipient wetness impregnation* katalis Ni, dengan loading 5%, 7,5%, 10%

2. Pada proses uji katalitik dengan menggunakan reaktor *batch*, pada *reaksi hydrocracking* akan digunakan variabel sebagai berikut :

- Suhu reaksi sebesar 300°C, 325°C, 350°C, 375°C, 400°C
- Waktu *hydrocracking* 0, 30, 60, 90, 120, 150 menit

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Preparasi Katalis

Sintesa *hydrotalcite* yang telah dilakukan berdasarkan metode kopresipitasi yang dilakukan oleh Meira, dkk (2006) dan Yogaswara, (2015) skema kerja seperti terlihat pada Gambar 3.4. Pertama, membuat larutan A, 1 mol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan 1 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan ke dalam 100 ml aquades sehingga diperoleh ratio $\text{Al}/\text{Mg}+\text{Al}$ 0.5 (Larutan A). Selanjutnya sejumlah Na_2CO_3 dilarutkan kedalam aquadest, ratio $(\text{CO}_3^{2-}/\text{Al}+\text{Mg})$ 0,66 (Larutan B) dan dimasukkan dalam labu leher tiga. Larutan A ditambahkan secara perlahan (60ml/jam) kedalam larutan B, terus diaduk dan pH campuran dijaga konstan 10 dengan cara menambahkan larutan NaOH. Campuran yang dihasilkan, diaduk secara cepat selama 5 jam pada suhu 65 °C (338 K). Lalu, endapan yang dihasilkan disaring dan dicuci dengan aquadest hingga memiliki pH mendekati 7. Endapan yang dihasilkan, dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C selama 12 jam. Padatan yang terbentuk lalu dikalsinasi pada suhu 600 °C dengan dialiri oleh udara selama 6 jam.

3.4.2 Impregnasi logam

Impregnasi kering

Ni/hydrotalcite dibuat dengan cara impregnasi menggunakan prosedur Haber dkk, 1995. Katalis nikel dari larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (berat logam sesuai persen loading logam dan volume aquades disesuaikan dengan volume pori katalis), ditambahkan perlahan-lahan menggunakan spray kedalam *hydrotalcite* pada suhu kamar, dibiarkan 12 jam di udara terbuka. Padatan tersebut dikeringkan pada suhu 120°C selama 12 jam, lalu dikalsinasi dengan udara 400°C 2 jam kemudian direduksi dengan hidrogen 450°C selama 3 jam, sesuai skema kerja pada gambar 3.5

3.4.3 Karakterisasi Katalis

- **Identifikasi Gugus Fungsi dalam Katalis dan Biofuel**

Karakterisasi spektroskopi inframerah menggunakan Thermoscientific Nicolet IS10 FTIR Spektrometer untuk menentukan ikatan yang terdapat pada katalis dan biofuel pada bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} .

- **Penentuan Struktur Katalis**

Katalis hasil sintesis dikarakterisasi strukturnya dengan difraktometer Sinar-X (XRD). Sebelum dilakukan karakterisasi XRD, padatan digerus hingga halus kemudian diletakkan pada sampel holder yang sudah dibersihkan dan diratakan. Pengukuran dilakukan dengan sumber radiasi sinar $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) dan sudut 2θ antara $5-90^\circ$ dengan inkremen 0,5. Data difraktogram yang diperoleh dicocokkan dengan *database JCPDS-International Center for Diffraction Data* melalui *software Expert Highscore*

- **Pengukuran Luas Permukaan Katalis**

Setiap katalis hasil sintesis diukur luas permukaan spesifik (S_{BET}) dengan metode adsorpsi gas nitrogen yang dikondisikan pada suhu 77 K dalam keadaan vakum. Sebelumnya katalis di-*degassing* dengan aliran gas N_2 selama 3 jam C dengan outgass temperature 300°C untuk menghilangkan gas-gas yang terdapat pada permukaan katalis. Selanjutnya padatan katalis dianalisis BET *full isotherm* dibantu dengan dengan software yang ada.

- **Penentuan jumlah logam yang ada katalis**

Analisa kandungan nikel pada katalis dikenal dengan tes *leaching*, katalis *Ni/hydrotalcite* dilarutkan dalam HCl dan diencerkan dengan akuades dalam labu ukur 10 mL hingga tanda batas. Larutan yang telah diencerkan tersebut dianalisis dengan AAS untuk mengetahui kandungan Ni.

3.4.4 Hydrocracking Minyak Nyamplung

Proses *hydrocracking* dilakukan didalam reaktor *autoclave* dengan jaket pemanas dan pengaduk Merk PARR USA, dengan terlebih dahulu dilakukan purging menggunakan gas nitrogen untuk mencegah adanya oksigen, lalu diisi gas hidrogen sampai tekanan yang diinginkan terpenuhi, katalis *Ni/hydrotalcite* 5 gram, minyak nyamplung 200 ml. Reaksi dilakukan pada tekanan 20 bar, suhu

300°C, 325°C, 350°C, 375°C, 400°C selama 0, 30, 60, 90, 120, dan 150 menit, proses penghilangan oksigen dilakukan karakterisasi dengan *Spektrofotometer Fourier Transform Infra Red* (FTIR) sedangkan produk liquid yang dihasilkan dianalisa GC-MS (*Gas Chromatography Mass Spectrometry*)

- **Uji GC-MS (*Gas Chromatography Mass Spectrometry*) Biofuel**

Kondisi Proses Metode Analisa GC-MS terhadap Produk Cair Hidrokarbon

HP 6890 GC METHOD :

OVEN

FRONT INLET

Initial temp : 150 °C (ON)

Mode : Split

Maximum temp : 325 °C

Initial Temp : 300 °C

Equilibration time : 1.00 min

Pressure : 13.3 psi

Oven Temp. Program :

Split ratio : 50 : 1

Rate (°C/min)

Temp. °C

Hold time (min)

Split Flow : 49.9 ml/min

-

150

2

Total flow : 54.2 ml/min

10

240

11

Gas saver : ON

Gas type : Helium

Run time : 22 min

COLUMN

GC Injector

Capillary

Front Injector

Column

:

Model Number : Agilent 19091S-433

Sample washes : 2

HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane

Sample Pumps : 3

Max temperature : 325 °C

Injection Volume : 1.0 microliters

Nominal length : 30.0 m

Syringe Size : 10.0 microliters

Nominal diameter : 250 um

PostInj Solvent A Washes : 3

Nominal film thickness : 0.25 um

PostInj Solvent B Washes : 3

Mode : constant flow

Initial flow : 1.0 ml/min

Nominal initial pressure : 13.3 psi

Average velocity : 38 cm/sec

Inlet : Front Inlet

Outlet : MSD Detector

Outlet pressure : Vacuum

MSD ACQUISITION PARAMETER :

Tune File : atune.u

Acquisition mode : Scan

Solvent Delay : 2.00 min

Resulting EM Voltage : 1388

MS Quad : 150 °C maximum 200 °C

MS Source : 230 °C maximum 250 °C

Penentuan konversi, hasil reaksi dan selektivitas dapat dilakukan dengan rumus sebagai berikut :

- Konversi

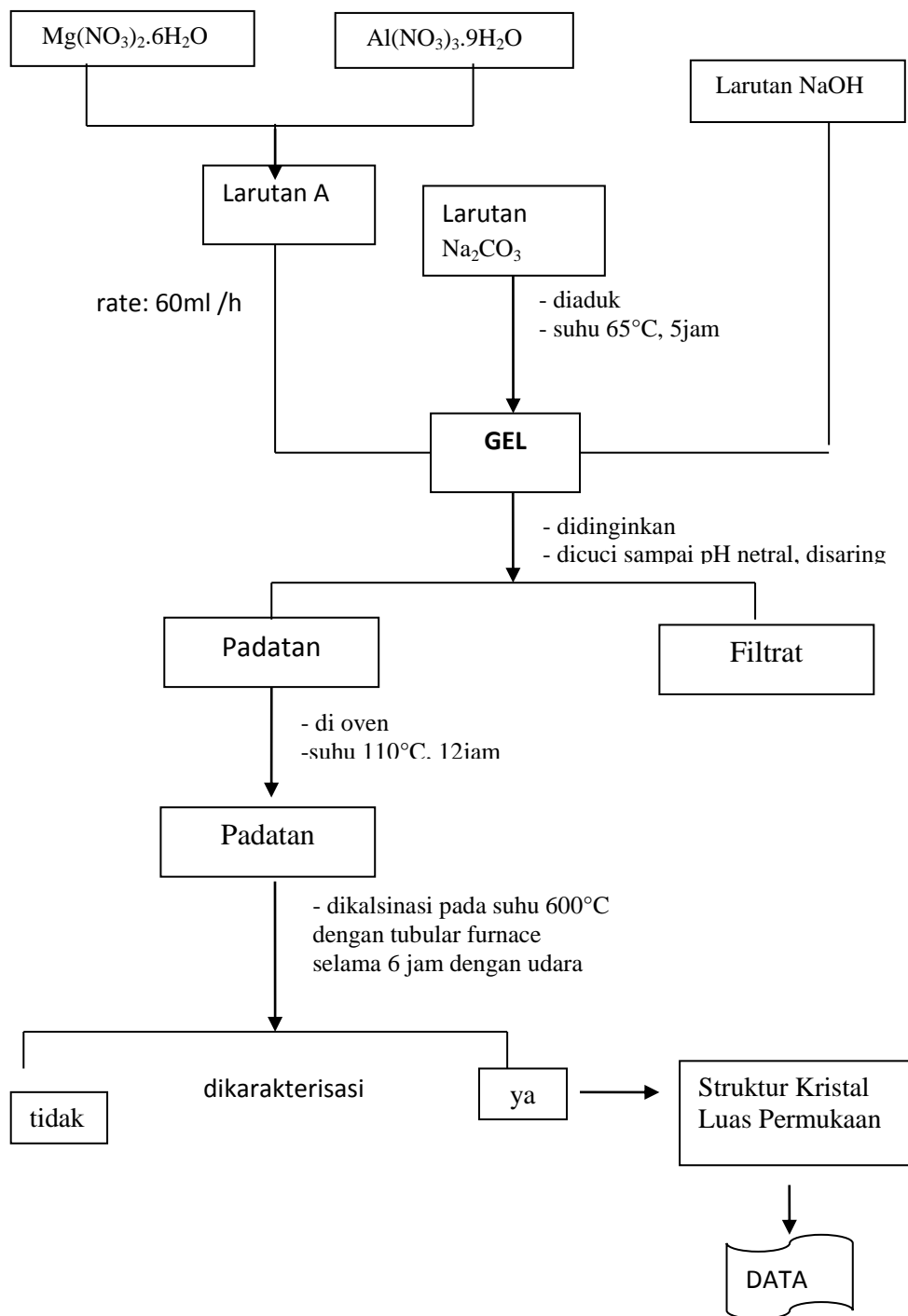
$$\text{Konversi} = \frac{\text{Reaktan yang bereaksi}}{\text{Reaktan mula-mula}} \times 100\%$$

- Yield produk (%wt)

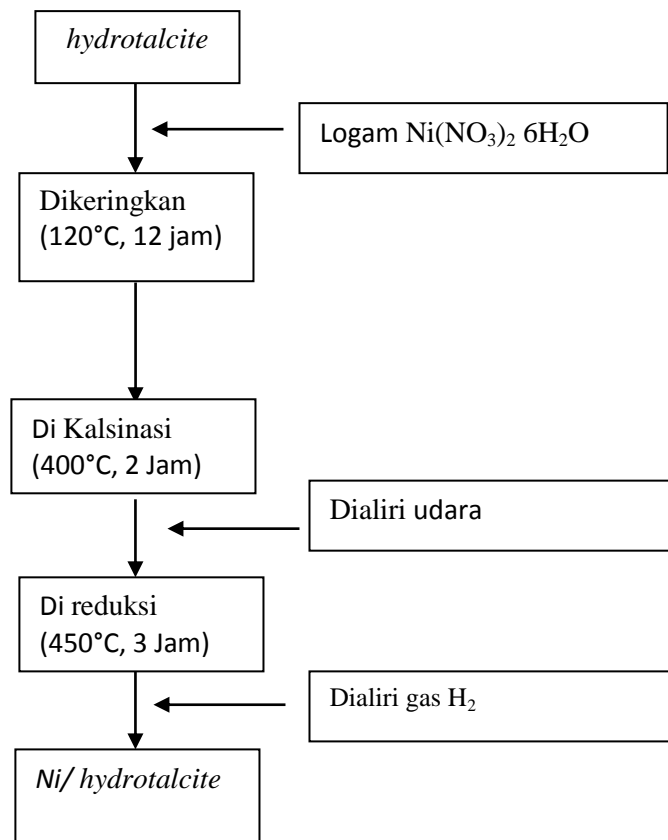
$$\text{Yield produk} = \frac{\text{produk (\%area)}}{\text{Berat reaktan}} \times \text{berat produk}$$

- Selektivitas

$$\text{Selektivitas terhadap X} = \frac{\text{Produk X}}{\text{Reaktan terkonversi}} \times 100\%$$

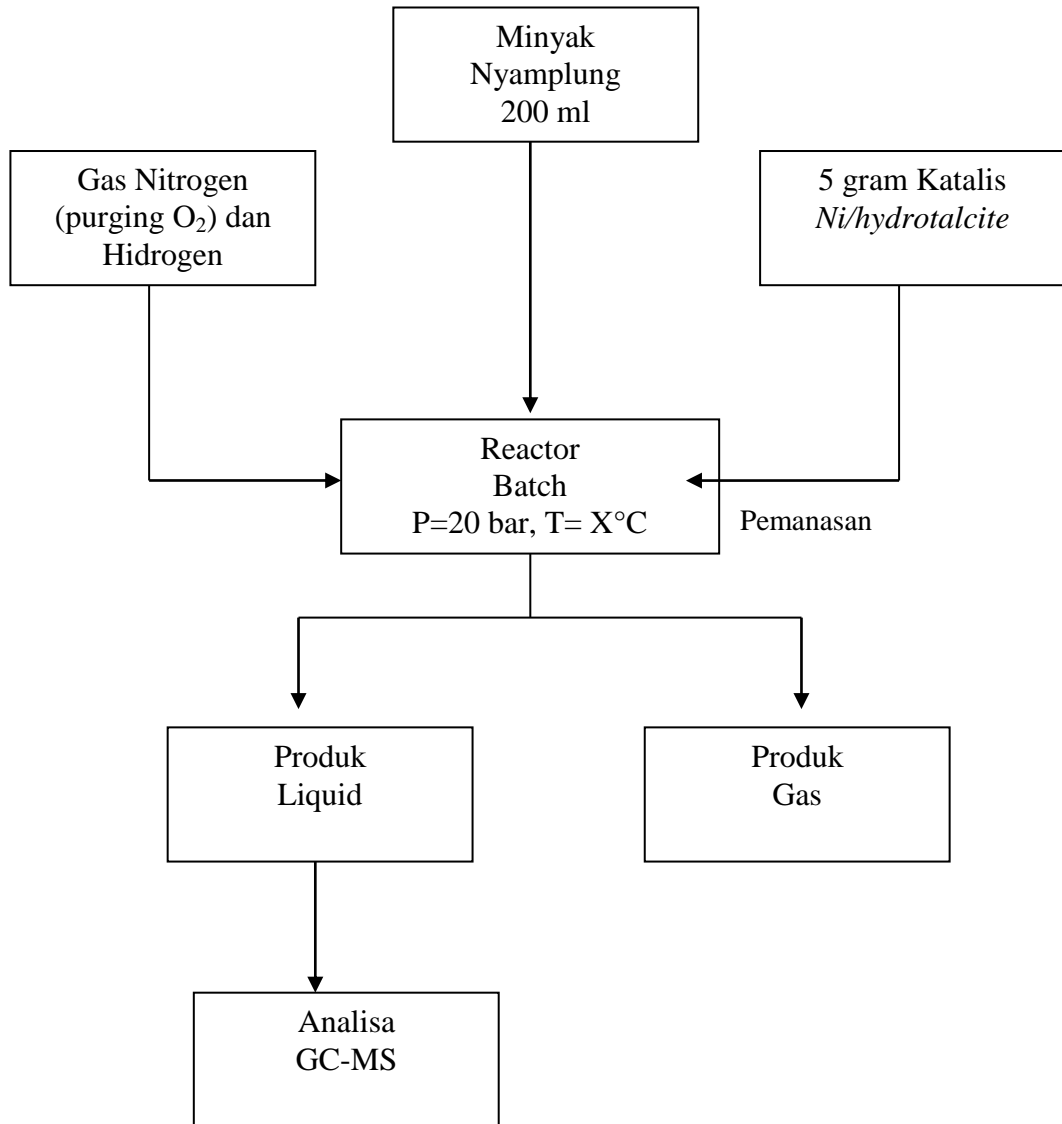


Gambar 3.4 Diagram alir sintesa katalis *hydrotalcite*



Gambar 3.5 Diagram alir impregnasi logam Ni pada *support hydrotalcite*

Suhu (X) : 300, 325, 350, 375, 400°C
Waktu : 0, 30, 60, 90, 120, 150 menit



Gambar 3.6 Diagram alir *hydrocracking* minyak nyamplung

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, *hydrocracking* minyak nyamplung dengan katalis *Ni/hydrotalcite* diawali dengan sintesis *hydrotalcite*. *Hydrotalcite* diubah menjadi *hydrotalcite-like (mixed oxide)* melalui proses kalsinasi. *Ni/hydrotalcite* diperoleh dengan proses impregnasi logam nikel kedalam pori *hydrotalcite*. Katalis yang diperoleh dianalisa dengan FTIR untuk melihat gugus senyawa yang sudah terbentuk lalu dilanjutkan karakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X (XRD). Luas Permukaan Spesifik (S_{BET}), Diameter Pori dan Volume Pori diukur dengan metode adsorpsi-desorpsi N_2 . AAS dan XRF digunakan untuk melihat persen logam dalam katalis. Aktivitas katalis diuji melalui reaksi *hydrocracking* minyak nyamplung. Analisa minyak nyamplung dan produk cair biofuel menggunakan FTIR dan GC-MS.

4.1. Sintesis Katalis

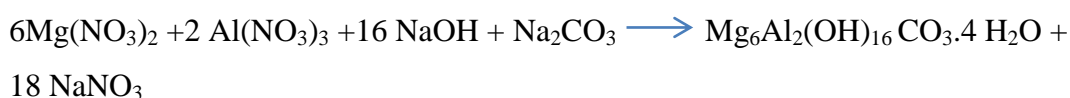
Pada penelitian ini *hydrotalcite* berperan sebagai *support* katalis nikel karena nikel memiliki luas permukaan kecil, sehingga diharapkan setelah diimpregnasikan ke *hydrotalcite* akan memiliki luas permukaan yang besar. *Hydrotalcite* dipilih sebagai *support* karena memiliki luas permukaan yang besar dan stabil terhadap suhu tinggi apalagi setelah *hydrotalcite* yang telah mengalami dekomposisi termal maka akan memiliki luas permukaan yang makin besar. Sintesis *hydrotalcite* ini menggunakan metode *low precipitation* sebagaimana yang telah dilakukan Yogaswara, 2015. Presipitasi pada kondisi *low supersaturation* dan pH konstan adalah metode yang paling sering digunakan dalam preparasi *hydrotalcite*. Kondisi yang paling umum dipakai adalah pH berkisar antara 7 - 10, temperatur 333 – 353 K disertai konsentrasi logam yang rendah dan laju alir *precursor* rendah. Pencucian dilakukan dengan air hangat karena pertumbuhan partikel dalam kondisi presipitasi tersebut biasanya berhasil

Metode presipitasi pada larutan encer dapat menghasilkan material dengan kristalinitas yang lebih tinggi daripada pada larutan jenuh karena laju pertumbuhan kristal lebih tinggi dibandingkan laju nukleasi sehingga partikel dengan ukuran kecil dapat segera terbentuk. Luas permukaan katalis yang tinggi dapat diperoleh dari partikel berukuran kecil, sehingga metode ini lebih dipilih sebagai metode preparasi katalis. Selain aktivitas dan selektivitas katalitik yang tinggi pada reaksi, regenerasi material katalis setelah digunakan dan reproduksibilitas katalis juga merupakan faktor penting agar katalis dapat diaplikasikan lebih luas secara komersial.

Prekursor yang digunakan adalah $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dengan agen presipitat yakni Na_2CO_3 dan NaOH sedangkan pelarut yang digunakan adalah aquadest. Hal ini merujuk pada penelitian Yogaswara, 2015 yang melakukan sintesa *hydotalcite* dengan 2 jenis agen precipitant Na_2CO_3 , NaOH dan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4OH . Sintesa dengan menggunakan Na_2CO_3 dan NaOH sebagai agen pengendap memberikan aktivitas katalis yang lebih baik bila dibandingkan dengan penggunaan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dan NH_4OH sebagai agen pengendap.

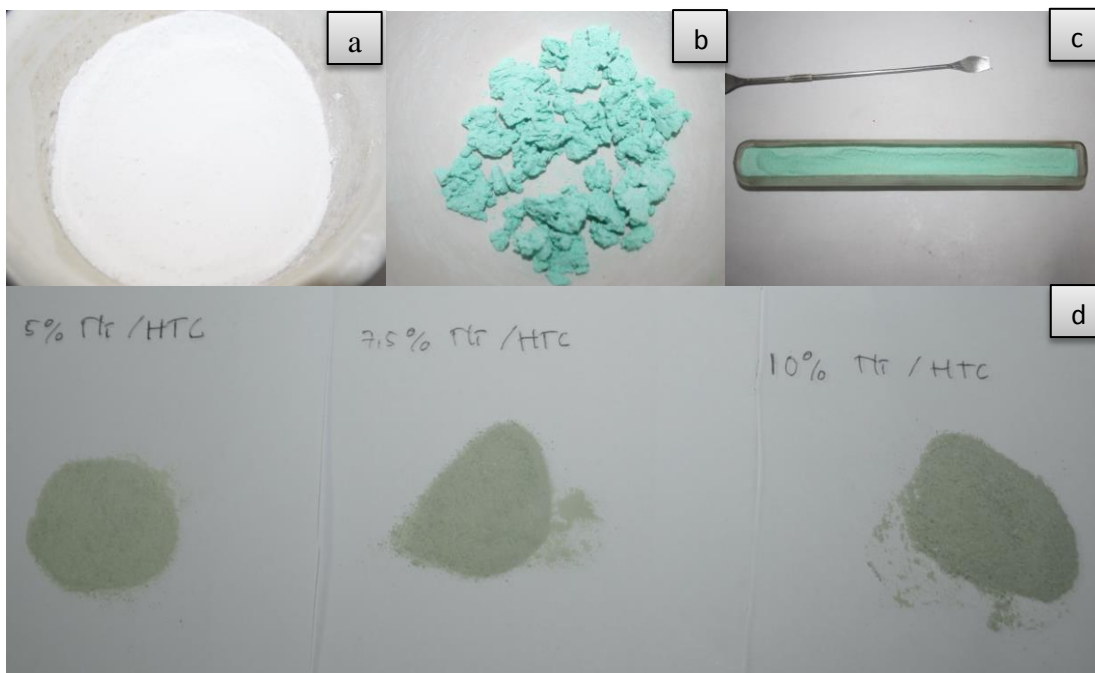
Sintesa dilakukan dengan melarutkan kristal $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dengan perbandingan mol logam Mg dan Al 1: 1 ke dalam 100 ml aquadest (Larutan A). 100 ml larutan agen presipitat (Larutan B) dimasukkan kedalam labu leher tiga dan dipanaskan pada suhu 65°C . Larutan logam ditambahkan secara perlahan – lahan (60ml/min) kedalam labu leher tiga sambil terus diaduk dan dijaga pada pH 9-10 (penambahan larutan NaOH), hingga terbentuk gel keruh dan terjadi kenaikan viskositas.

Logam bereaksi dengan persamaan reaksi sebagai berikut :



Setelah penambahan tadi, campuran tersebut diaduk secara cepat pada suhu 65°C selama 5 jam. Presipitat yang terbentuk, kemudian disaring, dicuci agar terbebas dari ion nitrat hingga pH netral, dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 12 jam. Setelah proses pengeringan, dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu 600°C selama 6 jam.

Proses kalsinasi ini dilakukan agar gel terdekomposisi oleh panas dan membentuk padatan yang diinginkan (Perego dan Villa, 1997), dalam penelitian ini padatan yang diinginkan adalah *hydrotalcite*. Hasil kalsinasi merupakan padatan putih (Gambar.4.1.a)



Gambar 4.1 a).Hydrotalcite b). $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /hydrotalcite setelah pengeringan di oven c) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /hydrotalcite yang akan dikalsinasi dan reduksi d).5%Ni/hydrotalcite, 7,5%Ni/hydrotalcite, 10%Ni/hydrotalcite

Setelah kalsinasi, proses yang dilakukan adalah impregnasi nikel dengan tujuan meningkatkan luas permukaan nikel dan juga meningkatkan keasaman katalis. Hal ini disebabkan ion logam $\text{Ni}(\text{II})$ merupakan asam Lewis, sehingga akan menambah jumlah situs asam pada katalis *hydrotalcite*

Volume larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yang diimpregnasikan sesuai dengan volume pori katalis *hydrotalcite*. Jumlah nikel yang digunakan adalah 5, 7,5 dan 10% (% wt). Impregnasi dilakukan dengan cara ditambahkan sedikit demi sedikit (dispray), sampai larutan habis sambil terus dilakukan pengadukan perlahan, diharapkan agar nikel dapat terdispersi secara sempurna. Katalis dibiarkan pada suhu ruangan selama 12 jam dan dikeringkan dalam oven pada suhu 120°C selama 12 jam untuk menghilangkan air (Gambar 4.1b). Proses selanjutnya padatan dikalsinasi dengan udara pada suhu 400°C selama 2 jam dan dilanjutkan

proses reduksi dengan gas H_2 pada temperatur $450^\circ C$ selama 3 jam untuk menghilangkan oksida logam. Setelah reduksi, terjadi perubahan warna padatan menjadi hijau keabu-abuan (4.1d). Semakin banyak nikel yang diimpregnasikan maka warnanya akan lebih abu-abu. Katalis Ni berpendukung *hydrotalcite* dinotasikan sebagai *Ni/hydrotalcite*.

4.2. Hasil Karakterisasi Katalis *Ni/hydrotalcite*

4.2.1 Hasil Analisa Komposisi *Ni/hydrotalcite*

Analisa dengan X-Ray Fluorescence (XRF) memperlihatkan perbedaan rasio logam penyusun *hydrotalcite* yang terpresipitasi antara nilai teoritis dan nilai aktual. Ratio Mg:Al dari nilai teoritis 1:1 berubah menjadi 1:2, hal ini disebabkan karena selama proses copresipitasi belum sempurna mengontrol pH agar tetap konstan pada nilai 9-10. Basahel, 2014 melaporkan bahwa jika pH terlalu tinggi maka akan ada satu atau beberapa logam yang sudah terendap dapat terlarut lagi, sedangkan jika pH terlalu rendah maka tidak semua logam dapat terendapkan. Dalam sintesis *hydrotalcite* ini logam Al lebih banyak terendapkan dibandingkan Mg. Padatan dianalisa dengan menggunakan AAS untuk melihat persentase nikel yang berhasil terimpregnasi pada *hydrotalcite* sebagaimana terlihat pada Tabel 4.1

Tabel 4.1 Kadar Ni pada katalis *Ni/hydrotalcite* dengan analisa AAS

Ni (%wt)Teoritis	Ni (%wt) Aktual
5%	4,78
7,5%	6,87
10%	7,56

Terbentuknya struktur *hydrotalcite* ditandai dengan adanya puncak-puncak pada spektra FTIR dan difraktogram XRD.

4.2.2 Hasil Analisa FTIR Katalis *Ni/hydrotalcite*

Hasil analisa FTIR terhadap hasil sintesis *hydrotalcite* dilakukan pada bilangan gelombang $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Analisa ini mengidentifikasi gugus-gugus fungsi yang terdapat pada material *hydrotalcite* yaitu seperti adanya gugus fungsi dari ion hidroksida (OH^-), ion karbonat (CO_3^{2-}), dan puncak-puncak pada ikatan O-H, C-O, Mg-O, dan Al-O sebagaimana dapat dilihat pada Tabel 4.2 dan Gambar 4.2. Pada tabel dan gambar terlihat perbandingan spektra FTIR

hydrotalcite ketika belum dikalsinasi disertai perubahan puncak-puncaknya setelah mengalami kalsinasi dan impregnasi logam Ni.

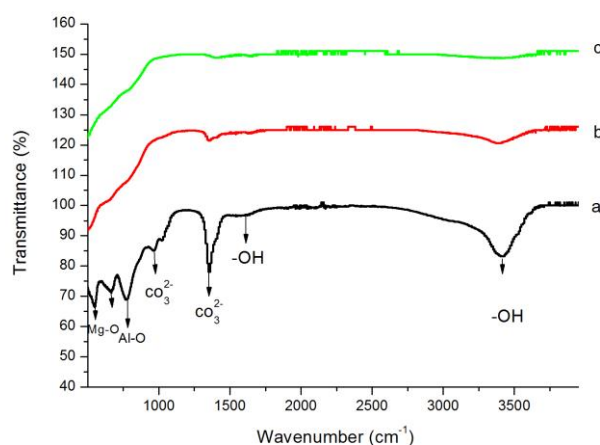
Tabel 4.2 Pita Adsorpsi FTIR(cm^{-1}) *hydrotalcite*

<i>Hydrotalcite</i>	<i>Calcined Hydrotalcite</i>	<i>10% Ni/ hydrotalcite</i>	Referensi *1,2,3	Identifikasi
548.53			430-561	Streching Mg-O dan Al-O
665.90			635-650	M-O Streching
769.37			725-759	Translasyon M-OH
966.88			827-1060	CO_3^{2-}
1354.38	1354.81	1396.28	1023-1401	CO_3^{2-}
1634	1634	1634.83	1500-1700	Tekukan H_2O
		1979.40	1800-2100	Ni Ni-Co
		2042.57		
3419.58	3392.78	3360.15	3000-4000	Stretching OH

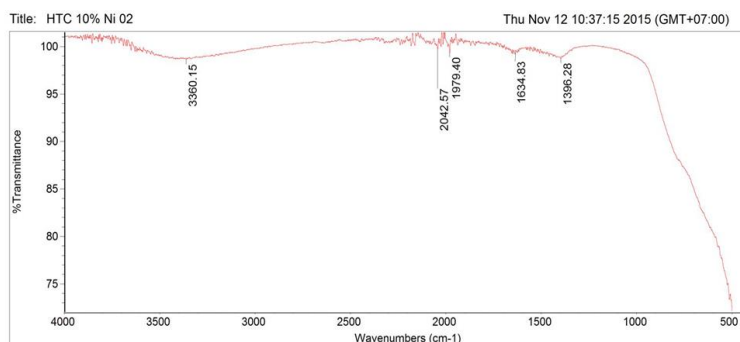
*1. Septyaningrum, 2014

*2. Heraldly, 2013

*3. Klopogge, 2006



Gambar 4.2 Spektra FTIR *hydrotalcite* a). sebelum dikalsinasi, b) setelah dikalsinasi dan c.) setelah impregnasi 10% Ni



Gambar 4.3 Spektra FTIR *hydrotalcite* setelah impregnasi 10 % Ni

Pita serapan kuat pada daerah 548, 1354 dan 3419 cm^{-1} merupakan karakter utama *hydrotalcite* yang menunjukkan bahwa *hydrotalcite* sudah terbentuk. Davydov (1984) dan Shiddiq (2005) melaporkan bahwa pada daerah $\pm 550 \text{ cm}^{-1}$ merupakan uluran Al-O sehingga puncak pada daerah 555,50 cm^{-1} *hydrotalcite* hasil sintesis diidentifikasi sebagai uluran Al-O. Vibrasi uluran Mg-O terdapat pada daerah 500-600 cm^{-1} . Gugus Mg-O dan Al-O ditunjukkan pada 2 puncak yang saling berdekatan. Tekukan H_2O dapat dilihat pada serapan pada daerah 1500-1700 cm^{-1} bersama-sama dengan serapan dengan puncak melebar pada daerah 3400-3500 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan adanya vibrasi ulur O-H dari gugus hidroksi di dalam lembaran-lembaran *hydrotalcite* dan molekul-molekul air dalam partikel atau dalam antar lapis. Setelah kalsinasi pada suhu 600°C puncak tersebut semakin landai.

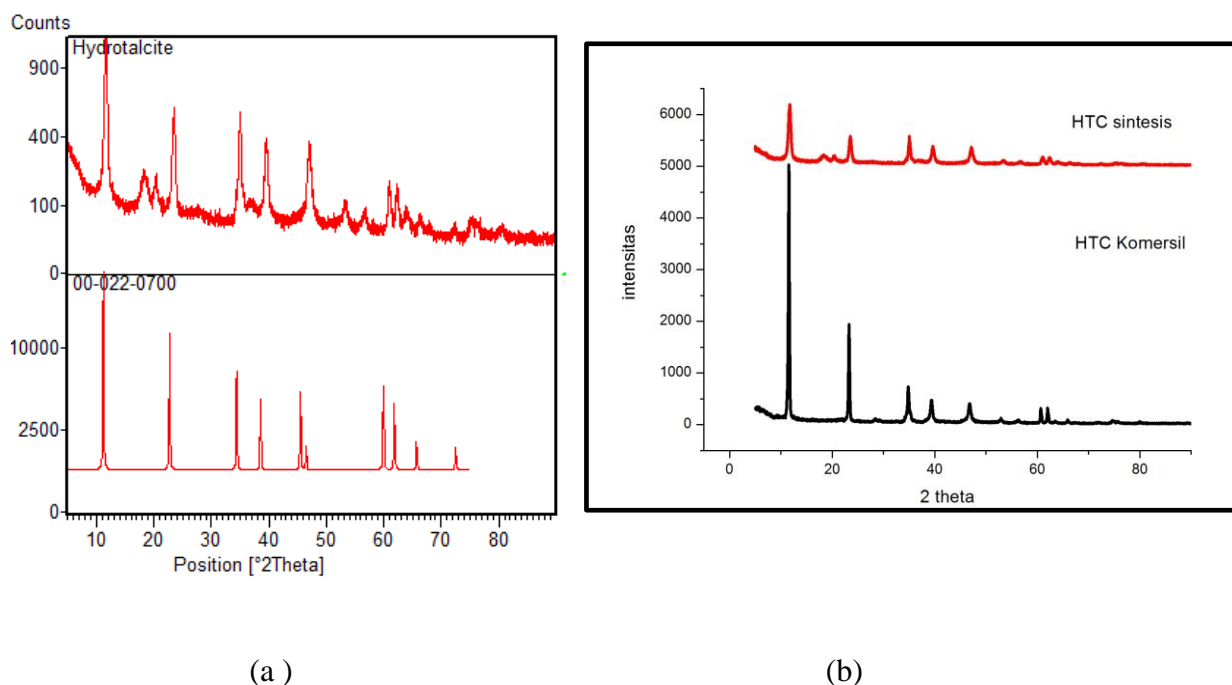
Adanya penambahan logam nikel menyebabkan dua pita serapan disekitar 1900 dan 2042 cm^{-1} (gambar 4.3). Hal ini cocok dengan penelitian terdahulu yang dilakukan oleh Mette, 2015 yang melaporkan bahwa dengan konsentrasi nikel rendah (2.5-10 %) ada tiga spesies nikel yang dikarakterisasi dengan pita serapan pada 2078, 2117 dan 2177 cm^{-1} .

Dari analisa pita serapan komponen pada 3 sampel *hydrotalcite* sebelum kalsinasi, setelah kalsinasi dan setelah impregnasi ada sejumlah perubahan dari material *hydrotalcite* setelah proses kalsinasi. Perubahan pertama adalah semakin lemahnya pita serapan pada 548, 655,769 dan 966 cm^{-1} dan juga pada pita serapan disekitar 1300 dan 3300-3400 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan kehilangan air, OH dan CO_3^{2-} selama proses kalsinasi sebagaimana mekanisme kehilangan selama dekomposisi thermal terhadap *hydrotalcite*. Mohktar, 2010 yang melaporkan bahwa pada suhu 50-100°C hanya sedikit terjadi kehilangan massa karena hanya air yang terikat secara fisik yang hilang, sementara pada 100-250°C, air yang hilang adalah air yang terikat pada struktur interlayer *hydrotalcite*. Kehilangan massa paling besar ketika kalsinasi 250-600°C dimana terjadi proses dehidroksilasi dan dekarboksilasi struktur brucite karena kehilangan OH- dan CO_3^{2-} sehingga kemudian yang terbentuk adalah *mixed oxides*. Dekomposisi termal ini merusak struktur lapisan *hydrotalcite* dan menghasilkan oksida logam dalam campuran skala atom. Akan tetapi, Struktur *hydrotalcite* memiliki sifat

“Memory Effect” yang dapat kembali ke bentuk semula jika ditreatmen kembali dengan air dan anion (Erickson, 2004, Rao, 1998)

4.2.3 Hasil XRD Katalis Ni/hydrotalcite

Padatan hasil sintesis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X (XRD). Difraktogram yang diperoleh ditunjukkan pada Gambar 4.4. Difraktogram memiliki tujuh puncak tinggi yang terletak pada 2θ 11,74; 23,55; 35,07; 39,59; 47,11; 60,99 dan 62,50°. Difraktogram tersebut dicocokkan 2θ dan intensitasnya dengan *database JCPDS-International Centre of Diffraction Data* dengan program X’Pert Highscore Plus. Setelah dilakukan proses pencocokan, ternyata difraktogram yang diperoleh sesuai dengan *database PDF No.00-022-0700* yang menunjukkan bahwa difraktogram tersebut merupakan padatan *hydrotalcite* (gambar 4.4 a). Selain itu, hasil sintesis juga dicocokkan dengan difraktogram *hydrotalcite* komersil seperti yang terlihat pada gambar 4.4 b sehingga dapat diambil kesimpulan bahwa sintesis *hydrotalcite* berhasil dilakukan, karena adanya kecocokan antara data *reference* dan data dari *hydrotalcite* komersil.

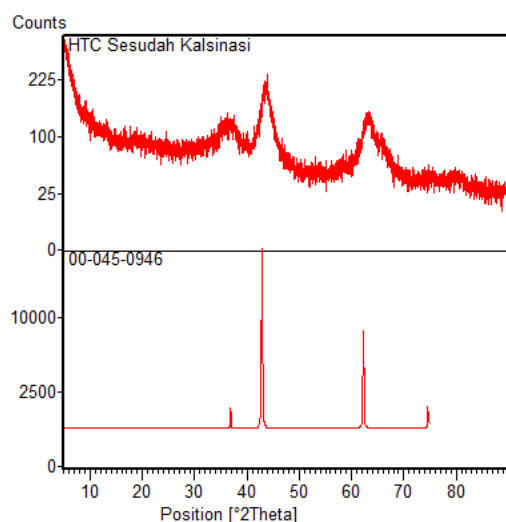


Gambar 4.4 Difraktogram hydrotalcite : a) sebelum kalsinasi; b) komersil dan hasil sintesis

Setelah *hydrotalcite* diperoleh, dilakukan proses kalsinasi pada suhu 600°C. Menurut Comelli, 2013 ketika *hydrotalcite* dikalsinasi pada 600°C terbentuk *periclase*, dalam bentuk *magnesium oxide*, yang memiliki luas permukaan besar. Hal tersebut terjadi karena saat material *hydrotalcite* dipanaskan (mengalami dekomposisi secara termal), maka molekul–molekul yang terdekomposisi akan lepas dan meninggalkan lubang–lubang pori (*craters*) sehingga meningkatkan luas permukaan dari partikel tersebut.

Katalis Ni berpendukung *hydrotalcite* diperoleh dengan metode impregnasi. Menurut Pinna (1998) metode impregnasi dipilih karena mudah dilakukan. Menurut penelitian yang dilaporkan oleh Balaraju dkk. (2010) dan Ling dkk. (2011) bahwa metode impregnasi dengan *loading* katalis sangat berpengaruh terhadap aktivitas katalis. Oleh karena itu, pada penelitian ini diamati pengaruh variasi *loading* Ni 5; 7,5 dan 10% w/t dalam *hydrotalcite*.

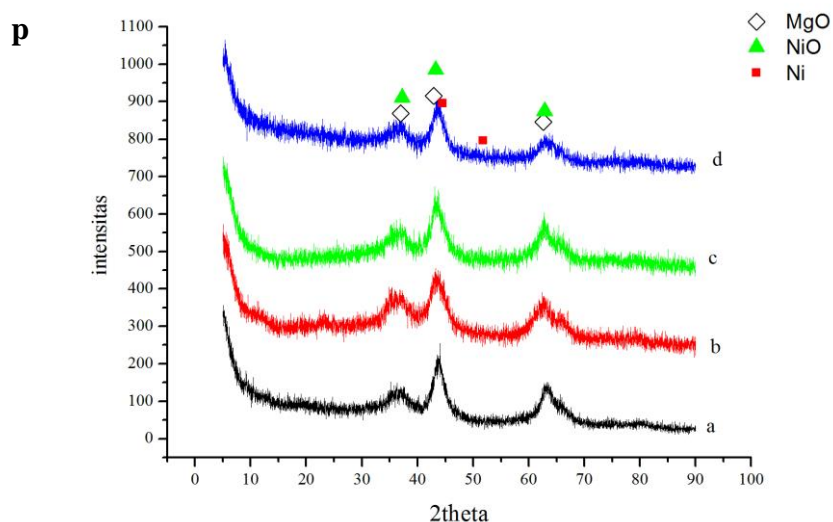
Padatan hasil kalsinasi dan impregnasi kemudian dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X (XRD). Difraktogram yang diperoleh ditunjukkan pada Gambar 4.5



Gambar 4.5 Difraktogram *hydrotalcite* sesudah kalsinasi (*calcined hydrotalcite*)

Dari Gambar 4.5 difraktogram *hydrotalcite* yang sudah terkalsinasi memperlihatkan puncak-puncak utama *mixed oxide* (MgO) pada 2 theta 43,26, 43,93 dan 62,93 dan data ini cocok dengan puncak-puncak pada *database* PDF No.00-045-0946 yang menunjukkan difraktogram *periclase synthesis*, magnesium

oksida sedangkan untuk difraktogram pada gambar 4.6 *calcined hydrotalcite* yang sudah terimpregnasi Ni (5, 7,5 dan 10%) tidak menunjukkan perbedaan signifikan pada puncak bila dibandingkan dengan sebelum impregnasi. Peak yang dimiliki NiO dan Ni hampir berhimpit dengan yang dimiliki oleh MgO. Peak difraksi partikel NiO muncul pada $2\theta = 37,25, 43,27, \text{ dan } 62,87$ dan Ni pada $2\theta = 44,51, 51,84, 76,37$. Munculnya peak Ni yang intensitasnya sangat kecil pada $2\theta = 51,84$ hal ini kemungkinan besar karena ukuran kristalnya yang terlalu kecil dan dispersi nikel dalam *hydrotalcite* yang tinggi sehingga tidak terbaca oleh XRD.



Gambar 4.6 Difraktogram *Ni/hydrotalcite* dengan loading logam a). 0% b.) 5% c).7,5% d).10%

4.2.4 Hasil Analisa Luas Permukaan Katalis *Ni/hydrotalcite* dengan Adsorpsi –Desorpsi Nitrogen

Luas permukaan didefinisikan sebagai luas permukaan suatu padatan persatuan massa material (jankowska, 1991). Pada suatu material terutama katalis, luas permukaan merupakan salah satu faktor fisiokimia yang menentukan aktivitas dari katalis (Deraz, 2011).

Pengukuran luas permukaan katalis *hydrotalcite* dengan variasi loading nikel (% w/w) dilakukan dengan metode adsorpsi-desorpsi nitrogen. Adsorpsi nitrogen merupakan adsorpsi fisik yang digunakan dalam Brunauer, Emmet dan Teller (BET) untuk menentukan luas permukaan dan struktur pori suatu padatan.

Luas permukaan spesifik adalah analisa pertama yang dilakukan karena ini terkait dengan kebutuhan katalis *hydrocracking* yang memiliki luas permukaan > 100 m²g⁻¹.

Hasil pengukuran luas permukaan spesifik (S_{BET}) disintesis ditampilkan pada Tabel 4.3 dan 4.4

Tabel 4.3 Hasil pengukuran sifat fisik *hydrotalcite*

Sampel	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volume Pori (cm ³ g ⁻¹)	Ukuran pori rata- rata (Å)	Diameter Pori rata- rata (nm)
<i>Hydrotalcite</i>	190.166	0,7714	1,6226	16.226

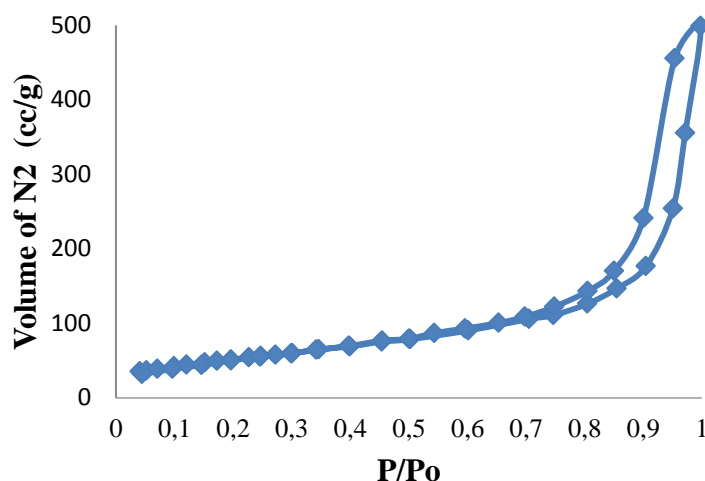
Tabel 4.4 Luas permukaan spesifik *hydrotalcite* dengan berbagai % loading logam

Sampel	Loading Ni (%)	S S _{BET} (m ² g ⁻¹)
<i>Ni/hydrotalcite</i>	5	152,642
<i>Ni/hydrotalcite</i>	7,5	168,972
<i>Ni/hydrotalcite</i>	10	201,340

Pada Tabel 4.4 dapat dilihat bahwa luas permukaan katalis *Ni/hydrotalcite* dengan mengalami peningkatan dengan semakin banyaknya loading logam, hal ini dapat terjadi karena distribusi nikel yang diimpregnasikan pada *hydrotalcite* relatif merata ke semua permukaan dan interaksi adhesi antara logam aktif dengan permukaan *hydrotalcite* relatif lebih kuat sehingga tidak terjadi akumulasi pada mulut dan saluran pori. Menurut Song, 2014 kemungkinan lainnya adalah karena garam dari nikel yang terdekomposisi ketika proses reduksi. Hasil yang sama juga dilaporkan oleh YangQi (2015), bahwa pada dispersi Ni paling besar 13,5% memberikan luas permukaan yang paling besar pula 177,6 m²g⁻¹ dibandingkan dengan dispersi Ni 11,6% yang hanya memberikan luas permukaan 170,2 m²g⁻¹.

Selain luas permukaan pada metode adsorpsi-desorpsi nitrogen juga didapatkan tipe adsorpsi-desorpsi isothermal yang dapat menggambarkan pori dari katalis. Kurva adsorpsi-desorpsi isothermal pada semua katalis yang disintesis dapat dilihat pada Gambar 4.7. Berdasarkan klasifikasi IUPAC (*Internasional Union in Pure and Applied Chemistry*) adsorpsi-desorpsi semua katalis yang

disintesis menunjukkan pola isothermal tipe IV. Pada Gambar 4.7, adsorpsi dimulai dari $P/P_0 = 0$ hingga 1.



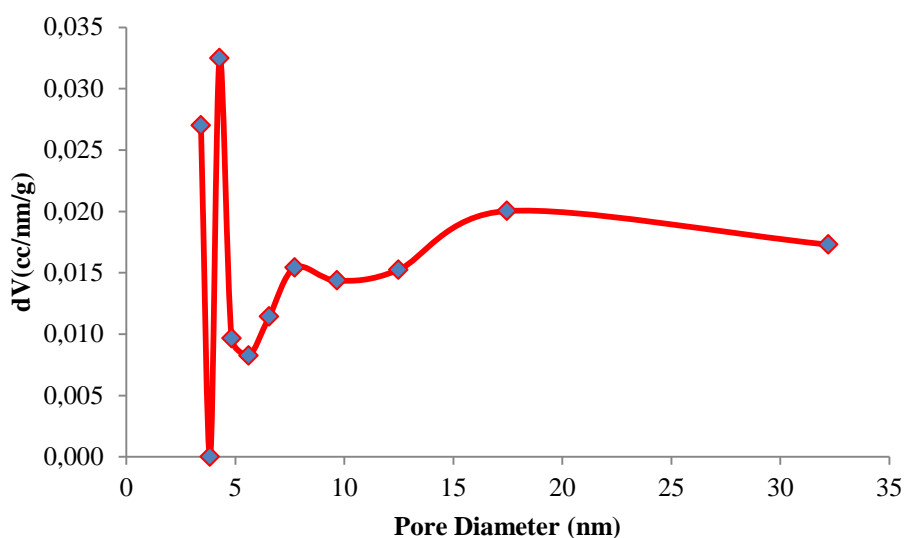
Gambar 4.7. Kurva adsorpsi-desorpsi isothermal *hydrotalcite*

Dari Grafik 4.7 terlihat bahwa pada $P/P_0 = 0$ gas yang teradsorp sangat sedikit, dan daerah monolayer belum penuh. Dengan meningkatkan tekanan $P/P_0 < 0.1$, mulai terjadi adsorpsi gas yang menjenuhi monolayer. Jumlah gas yang teradsorp sedikit tetapi lebih banyak daripada material nonpori. Ketika tekanan dinaikkan lagi sampai $P/P_0 = 0.5$ adsorpsi multilayer mulai terjadi, tetapi jumlah yang teradsorp tidak terlalu banyak sehingga kenaikan grafiknya masih tidak terlalu tajam. Pada $P/P_0 = 0.7$ sudah terjadi interaksi antara molekul gas didinding pori yang saling berhadapan. Setelah pengaplikasian tekanan yang lebih tinggi $P/P_0 = 1$ menyebabkan molekul gas memenuhi **mesopori**, kurva isothermalnya naik tajam karena jumlah gas yang teradsorpsi sangat besar.

Setelah tekanan $P/P_0 = 1$, gas nitrogen mulai mengalami desorpsi seiring dengan turunnya P/P_0 . Meskipun tekanan yang diberikan sama, akan tetapi jumlah gas nitrogen yang teradsorpsi berbeda dengan jumlah gas nitrogen yang terdesorpsi. Pada tekanan yang sama, jumlah gas yang tertinggal dipermukaan material ketika desorpsi masih lebih banyak dibandingkan ketika adsorpsi. Hal ini ditunjukkan dengan adanya loop histerisis. Loop Histerisis pada kurva adsorpsi-desorpsi isothermal semua katalis yang disintesis menunjukkan loop histerisis tipe

H1. Menurut Raouf dan Erich (1983), loop histerisis terjadi akibat kondensasi kapiler oleh adanya pori yang berada pada permukaan padatan sehingga terjadi pembatasan jumlah adsorbat yang terdesorpsi.

Distribusi ukuran pori sangat penting untuk mengidentifikasi adanya ukuran pori mikro, meso atau makro pada permukaan katalis yang disintesis. Identifikasi pori mikro, meso dan makro dilakukan melalui metode analisis BJH berbasis persamaan Kelvin. Jika diameter pori pada daerah mikro maka kurva maksimum terletak pada daerah 0-2 nm, jika diameter pori pada daerah meso, maka kurva maksimum terletak pada daerah 2-50 nm dan jika diameter pori pada daerah makro maka kurva maksimum terletak pada daerah >50 nm.



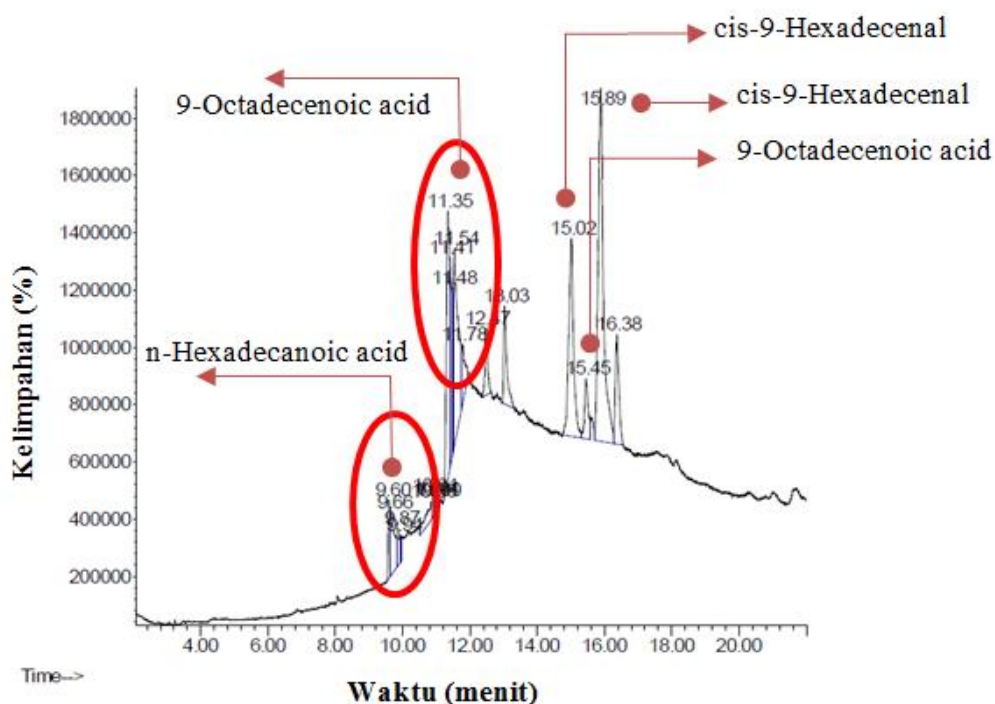
Gambar 4.8. Distribusi ukuran pori *hydrotalcite*

Pada Gambar 4.8 memperlihatkan data distribusi ukuran pori sampel *hydrotalcite* mesopori dengan metode BJH (Barret, Joiner, Halenda). Grafik ini menunjukkan adanya distribusi pori yang berukuran meso 2-50 nm pada katalis yang disintesis, dengan ukuran rata-rata 4,273 nm. Hal ini dapat disimpulkan juga bahwa adanya histerisis pada katalis yang disintesis disebabkan adanya pori yang berukuran **meso**. Ukuran pori menjadi hal yang penting karena dapat menyebabkan tahanan difusi yang mempengaruhi mudahnya reaktan masuk ke sisi aktif dan produk terdesorpsi keluar. Hal ini dapat mempengaruhi laju dan selektivitas reaksi.

4.3. Uji Kinerja Katalis

4.3.1 Bahan Baku

Minyak nyamplung yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari Kroya, Jawa Tengah. Berdasarkan hasil analisa GC-MS komposisi asam lemak terbesar adalah asam lemak tidak jenuh (asam oleat) sebesar 50,25 (%area) dan asam lemak jenuh (asam palmitat) sebesar 7,93 (% area) seperti terlihat pada Tabel 4.1 dan Gambar 4.9



Gambar 4.9 Kromatogram GC-MS minyak nyamplung

Tabel 4.5 Komposisi asam lemak minyak nyamplung

Komponen Asam Lemak	Nama Kimia	Rumus Kimia	Kadar (%)
1. Asam Lemak Jenuh			
- Asam Palmitat (C16:0)	Hexadecanoic	$212C_{16}H_{32}O_2$	7,93
2. Asam Lemak Tidak Jenuh			
- Asam Oleat (C18:1)	Cis-9- Octadecenoic	$C_{18}H_{34}O_2$	50,25

Hasil analisa GC-MS minyak nyamplung menunjukkan bahwa terdapat dua asam lemak yaitu asam palmitat pada retention time 9 menit dan asam oleat pada retention time 11-12 menit, dengan tingginya kandungan asam oleat yang dimiliki

minyak nyamplung berpotensi untuk dikonversi menjadi biofuel melalui *hydrocracking*.

Hasil analisa terhadap minyak nyamplung tersebut hampir sama dengan yang dilaporkan saho, dkk (2007), Ramaraju, dkk (2011) dan Rizwanul, dkk (2014) bahwa minyak nyamplung mengandung asam lemak tidak jenuh (oleat) dalam jumlah yang besar dibandingkan asam lemak yang lainnya.

4.3.2 Reaksi *Hydrocracking*

Pada reaksi *hydrocracking* minyak nyamplung ini faktor yang mempengaruhi produk yang dihasilkan antara lain temperatur, tekanan reaktor, waktu reaksi, jenis katalis dan bahan baku yang digunakan.

Bahan baku minyak nyamplung yang digunakan pada penelitian ini memiliki komposisi asam oleat ($C_{18}H_{34}O_2$) 50,25% dan asam palmitat ($C_{16}H_{32}O_2$) 7,93%. Pemakaian minyak nyamplung sebagai bahan baku karena mempunyai rantai karbon yang cukup panjang C_{16} - C_{18} sehingga memungkinkan untuk direngkai menjadi molekul hidrokarbon rantai pendek. Produk *hydrocracking* minyak nyamplung diklasifikasikan dalam 3 fraksi: gasoline (C_5 - C_8), kerosene (C_9 - C_{13}), dan gasoil (C_{14} - C_{22}).

Penggunaan katalis dalam proses *hydrocracking* bertujuan memperkecil energi aktivasi yang digunakan dalam proses perengkahan. Katalis Nikel di impregnasikan ke support hydrotalcite agar dapat memperbesar luas permukaan katalis, sehingga lebih efektif dalam reaksi. Temperatur reaksi pada proses *hydrocracking* dengan katalis penyangga logam tidak boleh melebihi titik lebur logam aktifnya, agar tidak menutupi pori katalis yang dapat menghambat kinerja sisi aktif katalis. Titik lebur (melting point) dari nikel $1455^{\circ}C$ sehingga temperatur reaktor 300 - $400^{\circ}C$ seperti yang dilakukan dalam penelitian ini masih berada dibawah titik lebur logam.

Reaksi *hydrocracking* berlangsung dalam dua tahap, yang pertama adalah proses penjenuhan asam lemak tidak jenuh (asam oleat) minyak nyamplung menjadi asam lemak jenuh seperti rute reaksi yang dikemukakan oleh Guzman dkk, 2010 (tinjauan pustaka). Reaksi kedua adalah reaksi penghilangan atom

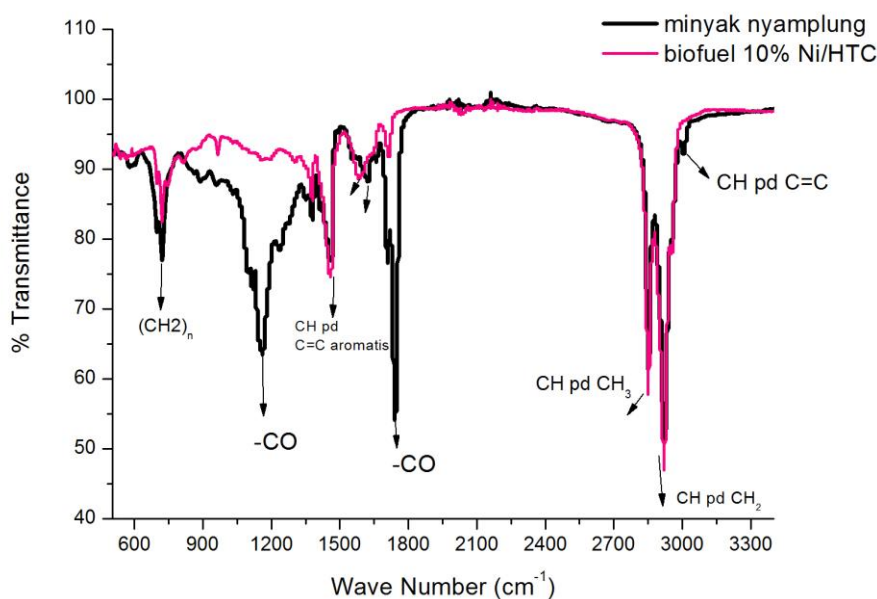
oksigen dalam senyawa *oxygenated compound* melalui tiga rute reaksi yaitu dekarboksilasi, dekarbonilasi dan hidrodeoksigenasi.

Analisis FTIR digunakan untuk mengetahui tingkat keberhasilan penghilangan oksigen yang terjadi selama proses *hydrocracking*. Tabel 4.6 menunjukkan daerah serapan setiap jenis ikatan pada minyak nyamplung dan produk reaksi *hydrocracking*.

Dalam menganalisa spektrum inframerah dari sampel biofuel hasil *hydrocracking* hal yang pertama dilihat adalah pada kerangka karbon. Biofuel yang dihasilkan diharapkan memiliki sifat dan senyawa yang mendekati fraksi minyak bumi yaitu tersusun atas rantai hidrokarbon sehingga dalam spektrum inframerah akan muncul berbagai macam penyerapan yang ditimbulkan oleh adanya ikatan karbon. Sebagaimana disebutkan Pavia, 2001 hidrokarbon memiliki absorpsi utama adalah pada daerah C-H dekat 3000 cm^{-1} dan juga spektrum sangat sederhana absorpsi yang muncul hanya pada $1460\text{--}1375\text{ cm}^{-1}$. Jika ada C=C, absorpsi medium sampai kuat akan ada pada daerah $1600\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$; nilai ini biasanya menunjukkan ikatan rangkap dan/atau cincin aromatik. Munculnya pita pada daerah bilangan gelombang $750\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ yaitu tepatnya pada bilangan gelombang 721 cm^{-1} yang menunjukkan bahwa gugus alkil kemungkinan mengandung tiga gugus metilen yang berdekatan ($-\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2-$). Tabel 4.6 menunjukkan daerah serapan pada minyak nyamplung dan biofuel.

Tabel 4.6.Spektra IR minyak nyamplung dan biofuel hasil *hydrocracking*

Puncak Minyak Nyamplung (cm^{-1})	Puncak Biofuel Ni 10% (cm^{-1})	Referensi (cm^{-1}) (Silverstein dkk., 1981)	Identifikasi
721,59	721,06	722	$-(\text{CH}_2)_n$
1117,18	-	1000-1300	Ikatan C-O Ester
1159,11	-		
1377,05	1376,62	1300-1570	$-\text{C-NO}_2$ nitro aromatik
1456,71	1456,57	1459.90	$-\text{CH}$ pada C=C aromatis
	1582,22	1575-1650	N-H amina
1623,81	-	1680-1750	ikatan rangkap C=O
1708,81	1714		
1742,57	-		
2852,11	2851,04	2853-2962	CH pada senyawa alkana
2921,31	2919,90		
3006,39	-	3006.47	$-\text{CH}$ pada C=C



Gambar 4.10. Spektra FTIR minyak nyamplung dan biofuel hasil *hydrocracking*

Pada Gambar 4.10 diatas terlihat bahwa kerangka karbon dapat langsung dilihat pada daerah bilangan gelombang 3000–2700 cm^{-1} yang merupakan karakteristik penyerapan untuk gugus alkana dan alkil. Terlihat kecenderungan peningkatan –CH pada senyawa alkana, hal ini menunjukkan sudah terbentuknya produk parafin dalam *biofuel*. Serapan ikatan –CO pada produk *biofuel* semakin lemah karena penghilangan oksigen dalam reaksi *hydrocracking* berhasil dilakukan, begitu juga dengan ikatan rangka C=O menunjukkan penurunan. Sebagaimana dilaporkan oleh Kubicka dkk., 2009 bahwa ada dua tahap untuk mengkonversi minyak *rapeseed* menjadi hidrokarbon. Tahap pertama adalah hidrogenasi ikatan rangkap dan tahap kedua adalah eliminasi atom oksigen di gugus karboksilatnya. Tahap pertama berlangsung pada suhu rendah sekitar 250 °C, dengan terbentuknya trigliserida yang jenuh. Pada tahap kedua dengan suhu yang lebih tinggi, produknya adalah hidrokarbon n-C₁₅ hingga n-C₁₈, CO₂ dan propane.

Reaksi dekarboksilasi, dekarbonilasi dan hidrideoksigenasi berlangsung mengikuti beberapa arah reaksi (reaksi paralel). katalis tertentu hanya mempercepat satu arah reaksi saja. Indikator yang dipakai untuk mengetahui reaksi mana yang paling dominan adalah rasio produk n-C₁₇/n-C₁₈. Semakin besar rasio n-C₁₇/n-C₁₈, berarti reaksi utama mengarah ke reaksi dekarboksilasi, sesuai dengan persamaan reaksi. Reaksi dekarboksilasi dipandang lebih menguntungkan, karena memberikan konsumsi H₂ yang paling rendah dibandingkan dengan reaksi

utama lainnya. Kondisi operasi dan katalis yang dapat mengarahkan nilai $n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{18}$ yang semakin besar adalah semakin baik.

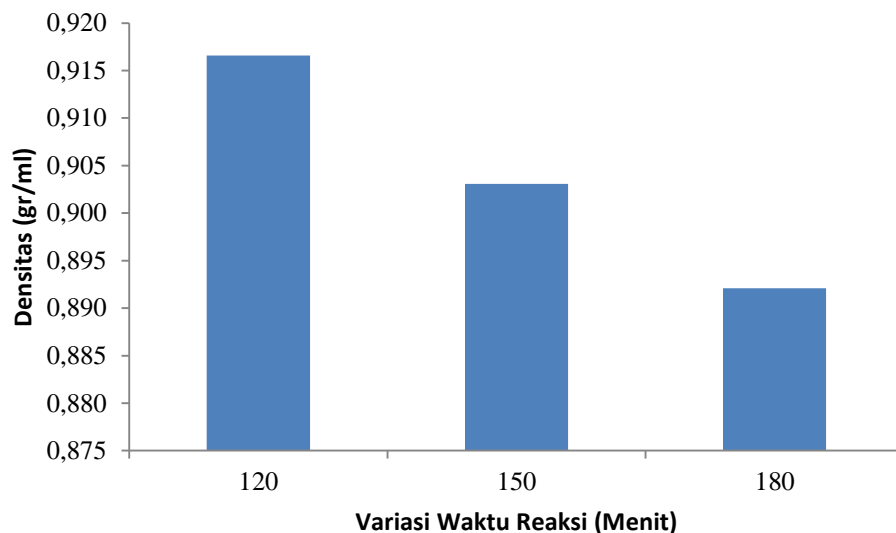
4.3.3 Pengaruh Waktu Reaksi 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 menit

Produk hasil *hydrocracking* minyak nyamplung pada temperatur 350°C, tekanan 20 bar, 5 gram katalis 10% *Ni/hydrotalcite* dengan variasi waktu ditunjukkan dalam tabel 4.7. Produk hasil *hydrocracking* ini berupa cairan gelap, keruh yang berbau khas. Hal ini kemungkinan disebabkan terbentuknya deposit karbon pada saat *hydrocracking* suhu tinggi.

Tabel 4.7 Hasil *hydrocracking* minyak nyamplung pada temperatur 350°C, tekanan 20 bar, 5 gram katalis 10% *Ni/hydrotalcite*

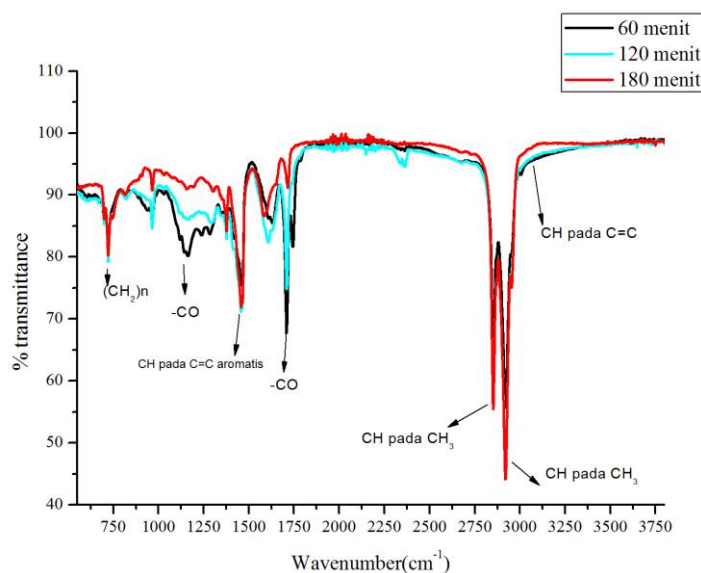
Waktu, menit	Komposisi produk (%berat)		
	Gasoline	Kerosene	Gasoil
0	0	1,08	5,98
30	0	0,73	5,99
60	0	0,77	9,26
90	0	0,98	19,16
120	0	1,42	32,13
150	0	1,89	45,33
180	0	9,04	46,43

Deposit karbon atau yang lebih dikenal sebagai *coke*, merupakan produk antara kation intermediet yang lebih stabil dan terakumulasi dalam katalis pada saat reaksi berlangsung. Uji densitas biofuel dilakukan dengan menggunakan Piknometer pada suhu 40°C untuk mencegah terjadinya solidifikasi gas oil (Twaik dkk,2003), diperoleh hasil densitas biofuel minyak nyamplung sebesar 0,9328 gr/cm³.



Gambar 4.11. Pengaruh lama waktu reaksi terhadap densitas biofuel

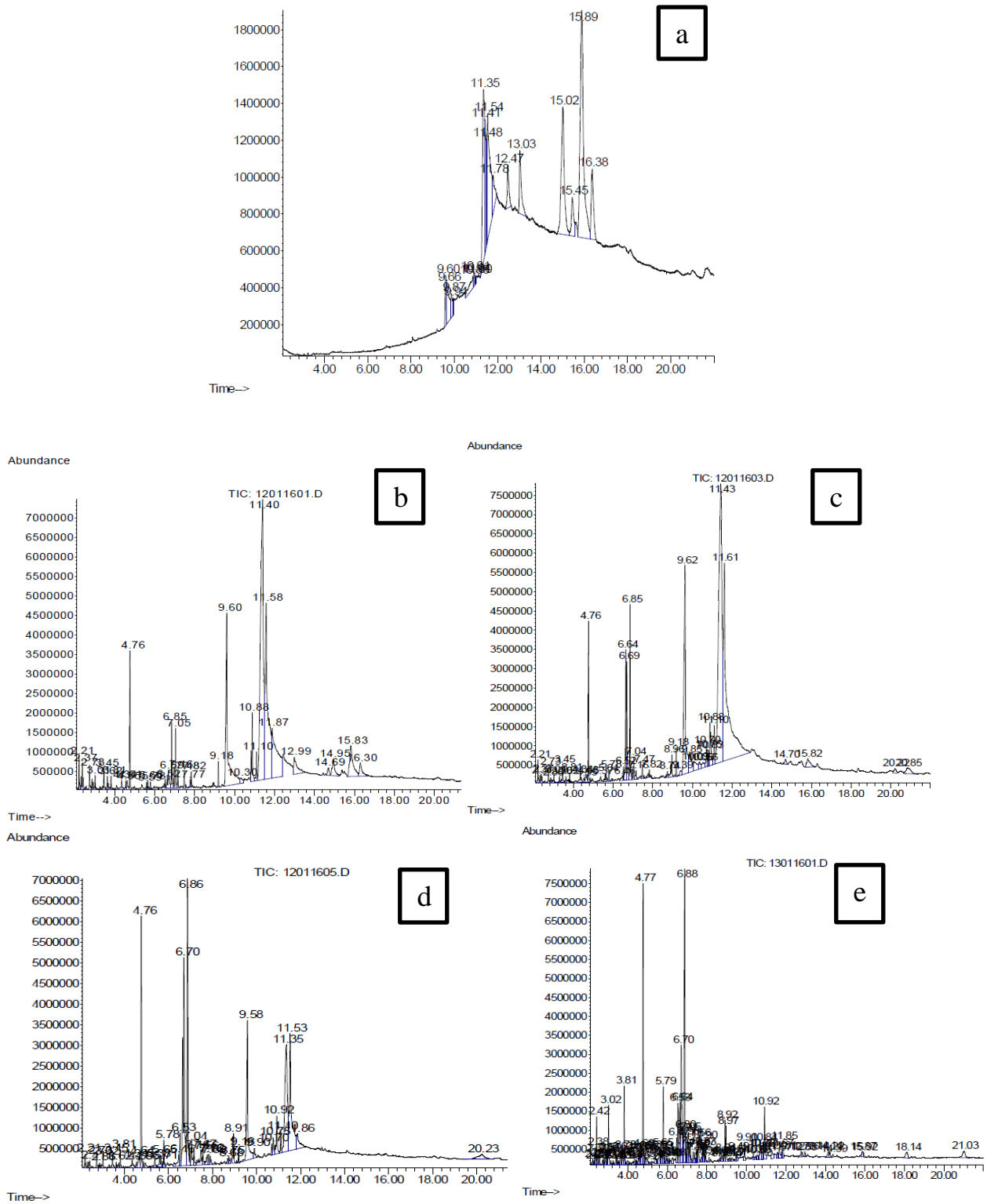
Pada Gambar 4.11 menunjukkan penurunan densitas produk pada variasi waktu reaksi. Semakin lama waktu reaksi maka akan menyebabkan semakin banyaknya jumlah tumbukan yang terjadi antara molekul reaktan pada permukaan katalis yang memungkinkan terjadinya peningkatan reaksi pemutusan rantai karbon sehingga dihasilkan senyawa dengan berat molekul yang semakin kecil.



Gambar 4.12. Spektra FTIR biofuel pada variasi waktu reaksi

Gambar 4.12 memperlihatkan pengaruh waktu reaksi terhadap perubahan intensitas serapan biofuel pada setiap ikatan yang ada pada produk yang

diperoleh. Semakin lama waktu reaksi menunjukkan serapan yang berhubungan dengan senyawa yang mengandung oksigen juga cenderung menurun, seperti pada serapan di daerah $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ dan $1680\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$. Hal ini menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi maka proses penghilangan oksigen pada proses *hydrocracking* juga berlangsung semakin baik. Senyawa yang mengandung oksigen tidak diinginkan dalam produk akhir biofuel. Sementara serapan hidrokarbon yang memiliki absorpsi utama pada daerah C-H dekat 3000 cm^{-1} dan $1460\text{-}1375\text{ cm}^{-1}$ pada gambar terlihat makin tajam seiring dengan makin lamanya waktu reaksi. Hal ini menandakan makin banyaknya senyawa hidrokarbon, n-alkana atau spesifiknya alkana jenuh pada produk biofuel yang dihasilkan.

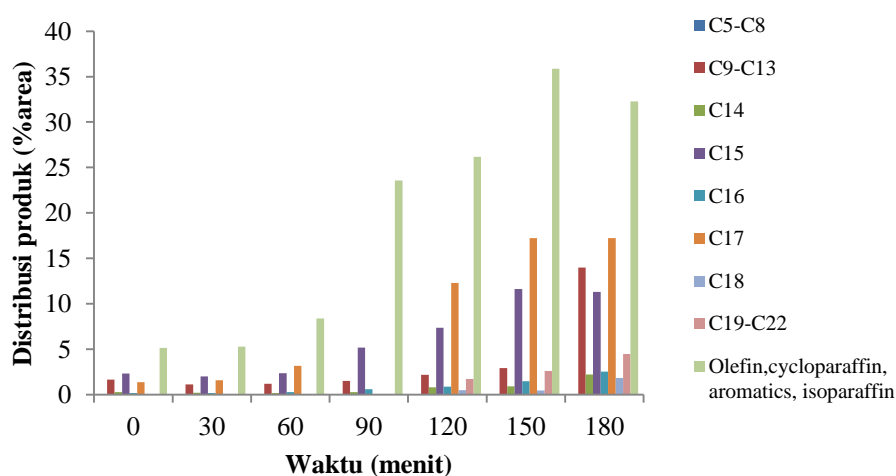


Gambar 4.13 Kromatogram GC-MS a).minyak nyamplung b).biofuel 0 menit c). biofuel 60 menit d).biofuel 120 menit e).biofuel 180 menit; dibawah kondisi tekanan 10 bar, dengan katalis 10% *Ni/hydrotalcite*

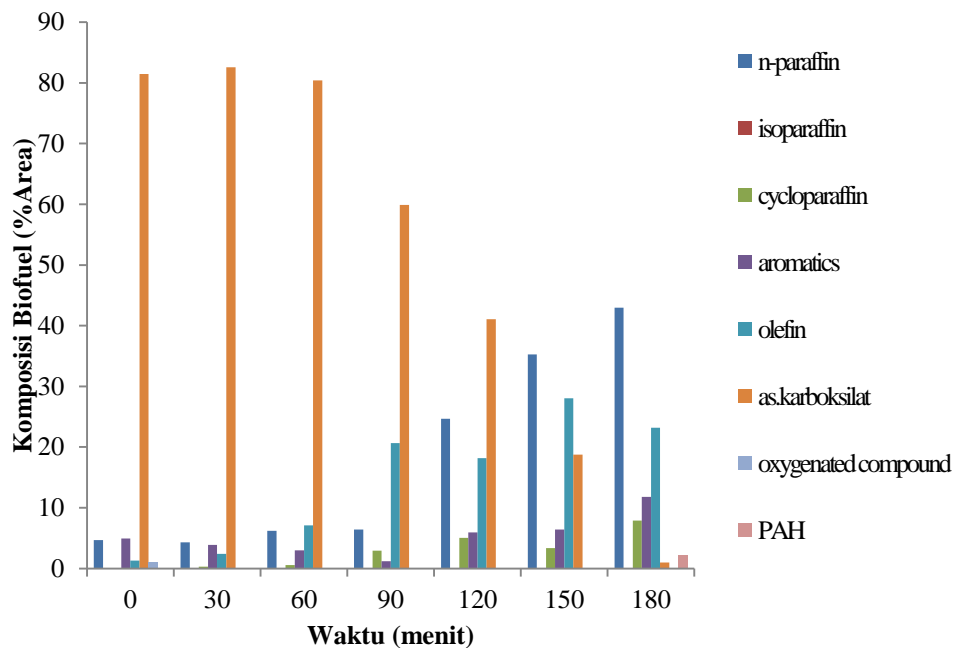
Gambar 4.13 menunjukkan kromatogram GC-MS minyak nyamplung dan biofuel pada waktu reaksi 0, 60, 120 dan 180 menit. Komponen dengan *retention time* 9-16 menit dalam minyak nyamplung menghilang setelah reaksi *hydrocracking* berlangsung. Trigliserida penyusun minyak nyamplung ini terkonversi menjadi molekul rantai pendek melalui *cracking*, isomerisasi, dan siklisasi. Seperti terlihat pada kromatogram Gambar. 4.13 b,c,d,e pada retention 2-12 menit jumlah komponen produk meningkat dengan makin lamanya waktu reaksi, perubahan paling besar terlihat pada waktu reaksi 180 menit, dimana komponen yang muncul pada retention time 10-14 menit terkonversi menjadi rantai yang lebih pendek. Fenomena ini menjelaskan lamanya waktu reaksi berperan penting dalam proses *cracking*.

Hasil uji GC-MS menunjukkan produk biofuel mengandung senyawa parafin dalam jumlah besar, olefin, sikloparafin dan alkohol. Seperti yang dilaporkan Prihartantyo, 2013 bahwa biofuel hasil *hydrocracking* minyak nyamplung mendekati karakteristik senyawa hidrokarbon termasuk fraksi bensin, minyak diesel, minyak tanah dan sebagian kecil aromatik dengan kondisi operasi pada suhu 350°C menggunakan katalis CoMo dengan berbagai support katalis.

Senyawa paraffin meningkat dengan waktu reaksi, semakin lama waktu reaksi jumlah parafin semakin banyak. Peningkatan paling besar terjadi pada waktu reaksi 120, 150,180 menit berturut-turut 25%, 37%, 53% dari sebelumnya yang hanya 7,6% pada waktu 90 menit.



Gambar 4.14 Distribusi komponen produk hidrokarbon cair berdasarkan jumlah atom C

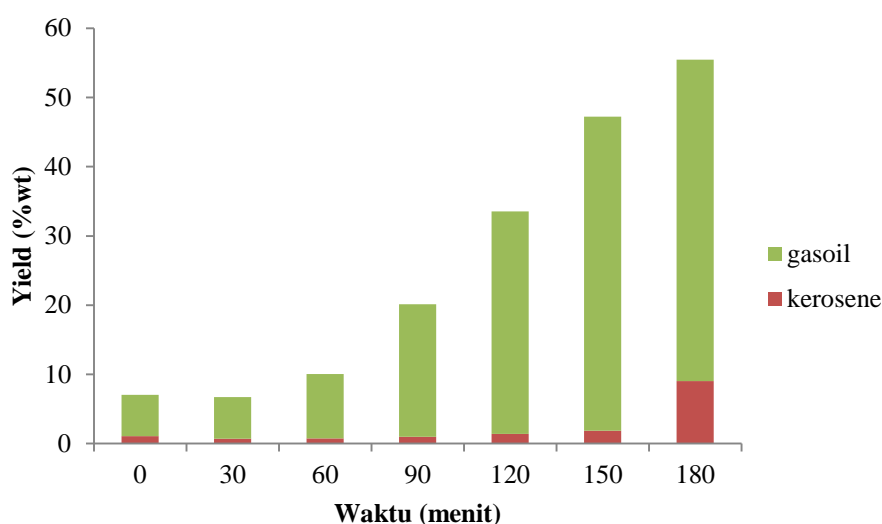


Gambar 4.15 Distribusi komponen senyawa hidrokarbon pada biofuel

Pada Gambar 4.14 dan 4.15 menunjukkan distribusi produk dari biofuel minyak nyamplung. Komponen utama gasoil yaitu pentadecane (C_{15}) dan heptadecane (C_{17}) menunjukkan peningkatan seiring dengan bertambahnya waktu reaksi, begitu pula jumlah n-parafin yang lainnya. Setelah 150 menit, jumlah komponen gasoil bernomor atom C genap (C_{14}, C_{16}, C_{18}) mengalami kenaikan, sebaliknya komponen bernomor atom C ganjil (C_{15}, C_{17}) mengalami penurunan, hal ini kemungkinan karena ketika waktu reaksi 150 menit reaksi yang dominan terjadi adalah reaksi dekarboksilasi, sementara reaksi hidrodeoksigenasi mulai mengambil peran ketika waktu reaksi terjadinya *hydrocracking* diatas 150 menit.

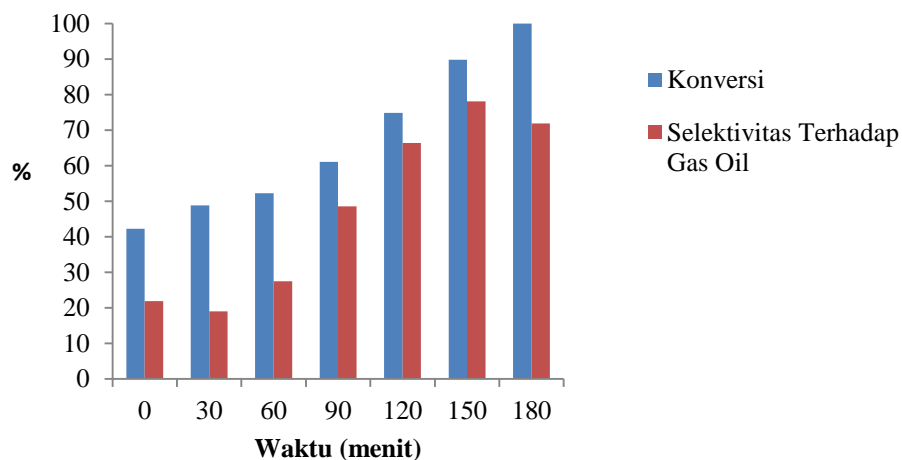
Komponen utama kerosene (C_9-C_{13}) menjadi meningkat tajam dari 2,92 % area menjadi 13,99 % area pada waktu reaksi 180 menit. Hal ini terjadi karena pemutusan rantai panjang komponen gasoil menjadi rantai yg lebih pendek secara acak. Pada waktu reaksi 180 menit selain komponen kerosene, senyawa cycloparafin dan aromatik juga mengalami peningkatan yang cukup besar. Hal ini menunjukkan bahwa terjadi reaksi hidrogenasi senyawa hidrokarbon tidak jenuh menjadi cycloparafin dan reaksi aromatisasi pada senyawa olefin menjadi senyawa aromatik melalui reaksi dehidrogenasi. Hasil ini diperkuat dengan makin berkurangnya jumlah olefin dari 28,03 % pada 150 menit menjadi 23,18% pada 180 menit waktu reaksi. Cycloparafin yang dominan ada dalam biofuel adalah cyclohexane yang baru mulai terbentuk setelah 60 menit waktu reaksi dan jumlah makin meningkat dengan naiknya waktu reaksi.

Asam lemak yang terbentuk selama reaksi adalah asam palmitat dan asam stearat, jumlahnya makin meningkat sampai waktu reaksi 60 menit lalu kemudian menunjukkan penurunan sampai semua asam lemak terkonversi pada 180 menit. Hal ini berarti tahap penjenruhan ikatan rangkap pada asam oleat berlangsung cukup baik karena asam oleat menunjukkan jumlah yang terus berkurang seiring dengan bertambahnya waktu reaksi. Hasil analisa GC-MS menunjukkan pengurangan komponen yang mengandung oksigen dari 87,65% pada 0 menit menjadi 11,9 % pada 180 menit, tidak menutup kemungkinan semua senyawa yang mengandung oksigen bisa habis terkonversi diatas waktu 180 menit.



Gambar 4.16. Pengaruh waktu reaksi terhadap yield produk biofuel pada temperatur 350°C dan tekanan 20 bar dan katalis 10%Ni/hydrotalcite

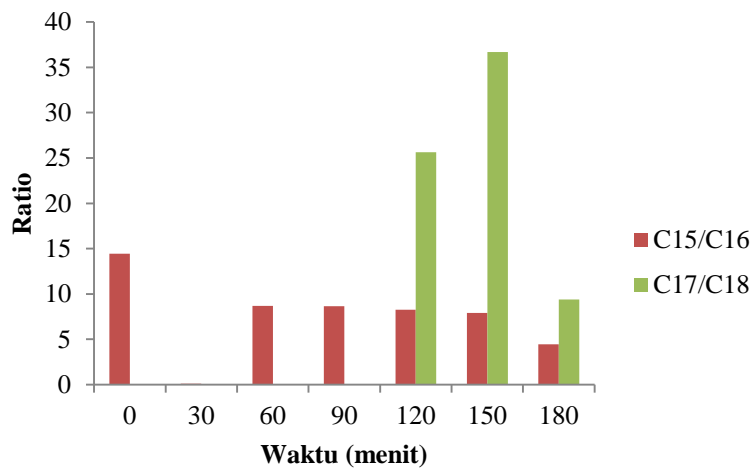
Untuk melihat keaktifan dan selektifitas katalis maka harus melihat parameter konversi dan *yield* produk yang diharapkan. *Hydrocracking* pada variasi waktu menghasilkan yield gasoline, kerosene dan gasoil seperti terlihat pada Gambar 4.16. Yield gasoil mengalami kenaikan secara signifikan dari waktu reaksi 60 menit sampai 150 menit, setelah itu hanya mengalami sedikit kenaikan dari 45,33% (150 menit) menjadi 46,43% (180 menit). Yield kerosene meningkat dari 1,89 % (150 menit) menjadi 9,04% (180 menit). Peningkatan yield kerosene ini disebabkan karena adanya perengkahan rantai panjang hidrokarbon menjadi rantai yang lebih pendek secara acak.



Gambar 4.17. Pengaruh waktu reaksi terhadap konversi pada temperatur 350°C dan tekanan 20 bar dan katalis 10%Ni/hydrotalcite

Pada Gambar 4.17 menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi maka akan semakin besar pula konversi yang diperoleh. Konversi yang diperoleh dari waktu reaksi 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 menit berturut-turut adalah sebagai berikut: 42,26; 48,79; 52,27; 61,04; 74,88; 89,83; 100 %, sedangkan selektivitas terhadap gasoil meningkat sampai waktu reaksi 150 menit (78,10%) lalu kemudian turun pada waktu reaksi 180 menit (71,85%) karena adanya hidrokarbon rantai panjang terkonversi menjadi kerosene. Hasil ini menunjukkan yield *kerosene* rendah (Gambar 4.16) yang disebabkan katalis Ni/hydrotalcite memiliki selektivitas yang tinggi terhadap gasoil.

Nilai yield gas oil yang lebih besar diperoleh dalam penelitian ini sebesar 49,73% area, sedangkan ketika menggunakan logam CoMo yield gasoil yang diperoleh sebesar 38,59% (rasyid dkk, 2015) pada kondisi operasi yang sama. Hal ini terjadi karena selektivitas logam Ni terhadap gas oil lebih besar dibandingkan logam CoMo sebagaimana dilaporkan peneliti terdahulu Rosyadi, (2012) bahwa dengan bertambahnya konsentrasi Ni di dalam katalis NiMo, aktivitas katalis akan mengarahkan kepada produk minyak *diesel* (gasoil) dibandingkan ke arah produk *gasoline* atau gas. Selain itu logam nikel diketahui memiliki daya hidrogenasi yang lebih baik daripada kobalt, karena cenderung menyerap hidrogen yang lebih banyak dibandingkan kobalt (Nishimura, 2001).



Gambar 4.18. pengaruh waktu reaksi terhadap terhadap rasio produk C_{17}/C_{18} dan C_{15}/C_{16}

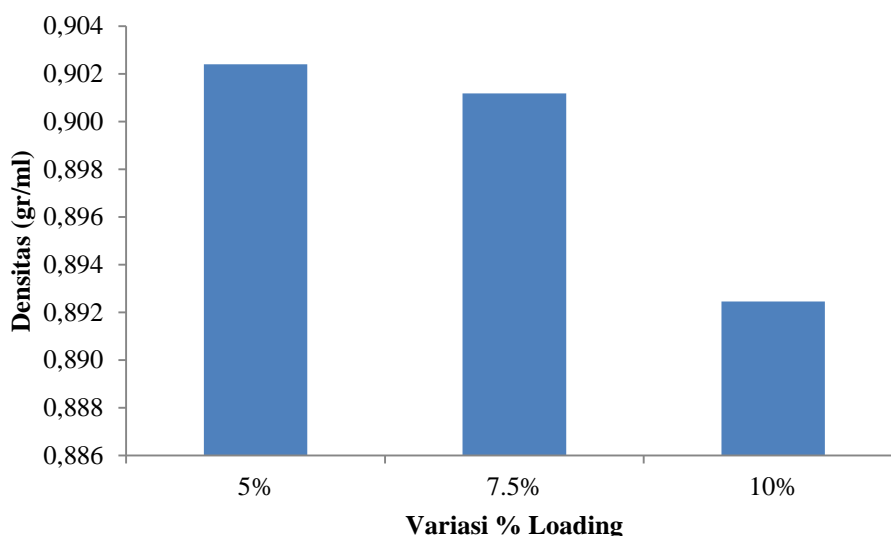
Rasio produk tertinggi diperoleh pada waktu reaksi 150 menit sebagaimana terlihat pada Gambar 4.18 dengan rasio C_{17}/C_{18} sebesar 36,68 dan rasio C_{15}/C_{16} sebesar 7,90. Pada menit ke-180 kedua rasio mengalami penurunan berturut-turut menjadi 9,04 dan 4,4. Dari indikator ini menunjukkan bahwa waktu reaksi dari 120 menit sampai 150 menit mengarahkan ke arah reaksi dekarboksilasi. Penurunan rasio pada menit ke-180 membuktikan bahwa reaksi dekarboksilasi bergeser ke arah reaksi hidrodeoksigenasi.

4.3.4 Pengaruh % Loading Logam

Produk hasil *hydrocracking* minyak nyamplung pada temperatur 350°C, tekanan 20 bar, waktu reaksi 150 menit, dengan variasi % loading nikel ditunjukkan dalam tabel 4.8

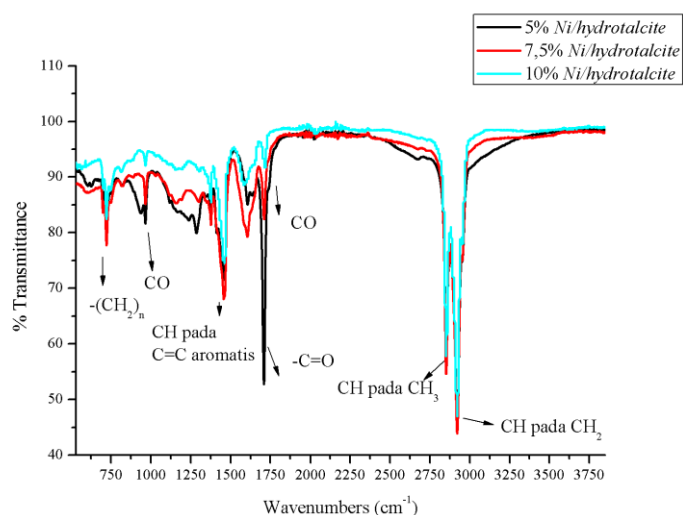
Tabel 4.8 Hasil *hydrocracking* minyak nyamplung pada temperatur 350°C, tekanan 20 bar, waktu reaksi 150 menit.

Loading, %	Komposisi produk (%berat)		
	Gasoline	Kerosene	Gasoil
5,00	0,00	0,76	21,11
7,50	0,00	2,82	51,93
10,00	0,97	2,81	60,65



Gambar 4.19. Pengaruh persen loading nikel terhadap densitas biofuel

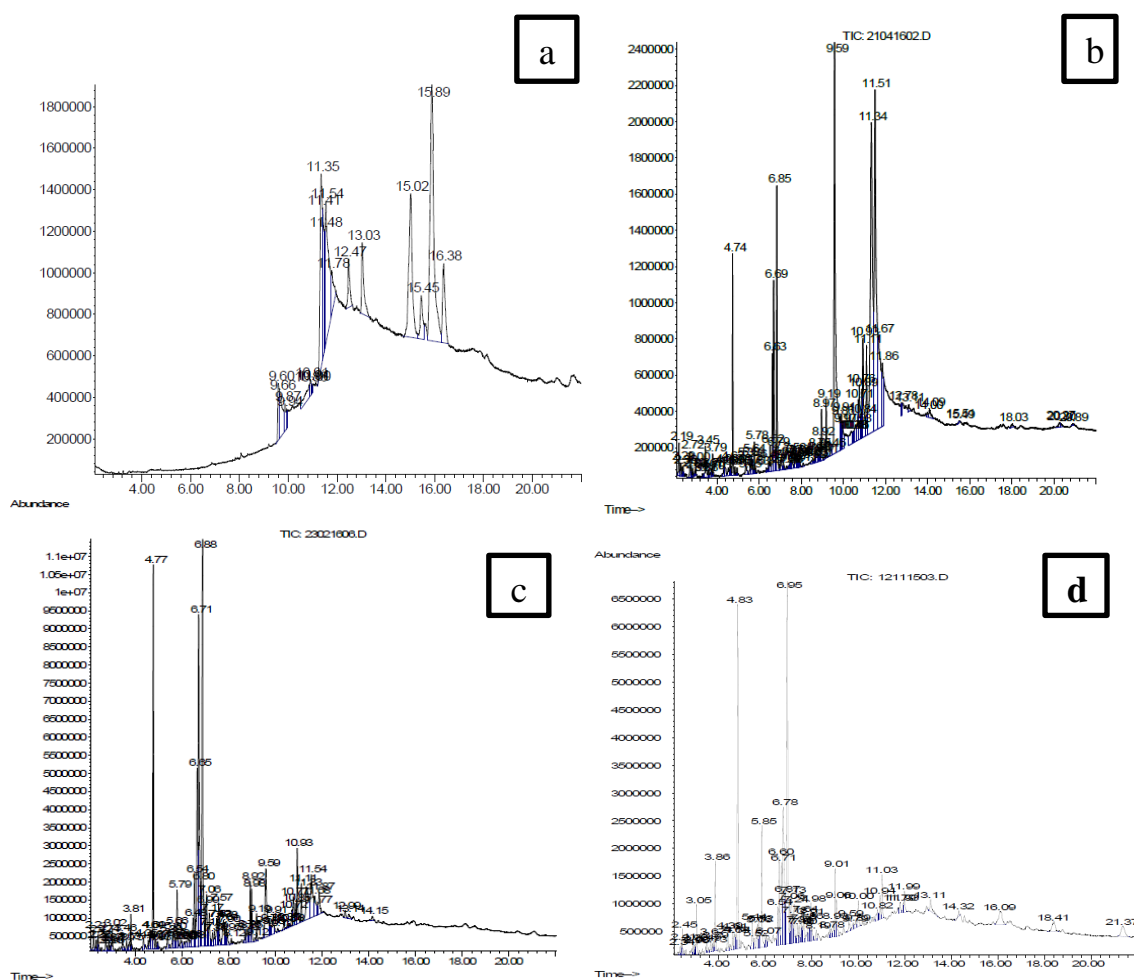
Fenomena yang terjadi ketika jumlah nikel (%loading) dinaikkan (Gambar 4.19) menunjukkan bahwa semakin banyak nikel yang digunakan dalam proses *cracking* maka daya katalisisnya pada *hydrocracking* juga makin baik. Hal ini menghasilkan senyawa rantai pendek yang lebih banyak lagi sehingga berat molekulnya juga makin kecil.



Gambar 4.20. Spektra FTIR biofuel pada variasi % loading

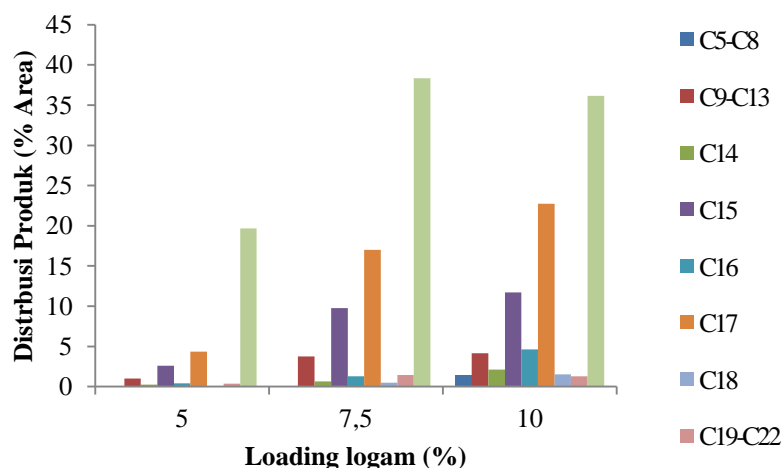
Gambar 4.20 menunjukkan pengaruh banyaknya logam nikel pada katalis terhadap penghilangan oksigen selama reaksi. Senyawa yang mengandung

oksigen pada katalis 5% Ni masih muncul dengan puncak yang cukup tajam pada daerah serapan $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ dan $1680\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$. Pada loading logam 5% ini menunjukkan bahwa reaksi penghilangan oksigen belum berlangsung begitu baik dibandingkan dengan ketika loading 10%. Sebaliknya puncak–puncak serapan untuk n-alkana dan gugus fungsi hidrokarbon lainnya makin tajam dengan naiknya % loading.

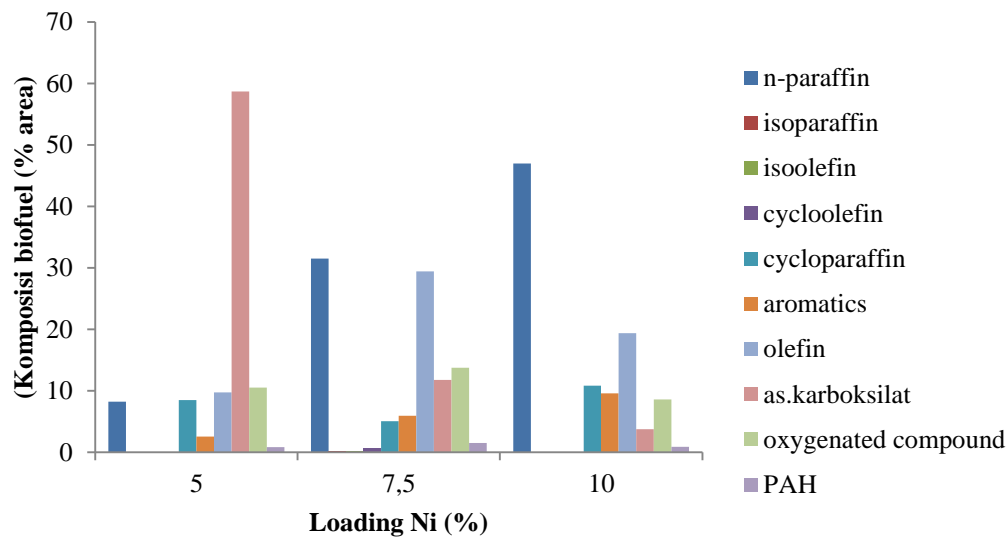


pendek melalui *cracking*, isomerisasi, dan siklisasi. Seperti terlihat pada kromatogram Gambar. 4.21 b,c,d pada retention 2-12 menit jumlah komponen produk meningkat dengan naiknya loading logam. Komponen yang muncul pada retention time 10-14 menit terkonversi menjadi rantai yang lebih pendek. Adanya orbital d yang belum terisi penuh dalam logam Ni menyebabkan tingginya daya adsorpsi logam terhadap reaktan. Sehingga reaksi berlangsung makin baik dengan banyaknya nikel pada katalis. Fenomena ini menjelaskan jumlah nikel berpengaruh besar dalam proses *cracking*. Pada katalis 10% Ni/hydrotalcite memiliki luas permukaan paling besar 201,34 m²/g, diperoleh produk hidrokarbon yang makin banyak dibandingkan dengan loading nikel 5 dan 7,5 %. Luas permukaan katalis yang besar akan menyediakan tempat reaksi antara reaktan dan katalis untuk bereaksi yang juga besar sehingga akan meningkatkan kecepatan dalam mengadsorpsi reaktan untuk mencapai kesetimbangan sehingga efektif menghasilkan produk reaksi.

Jumlah n-parafin, cycloparafin, aromatik meningkat dengan naiknya jumlah nikel dalam katalis, sebaliknya jumlah olefin, *oxgenated compound* makin menurun (Gambar 4.22 dan 4.23)

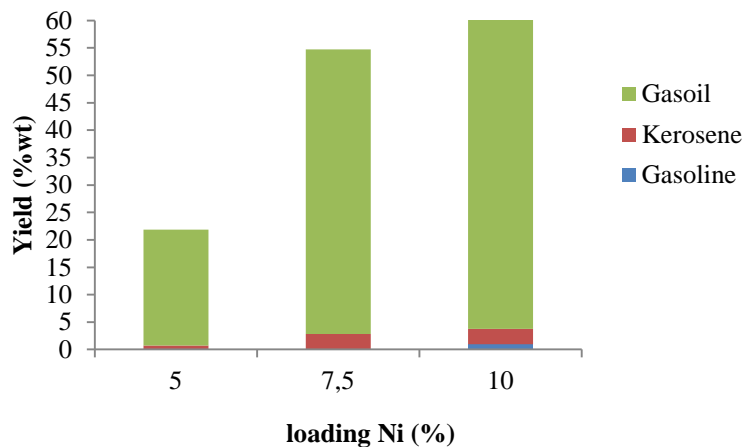


Gambar 4.22 Distribusi komponen produk hidrokarbon cair berdasarkan jumlah atom C pada variasi % loading

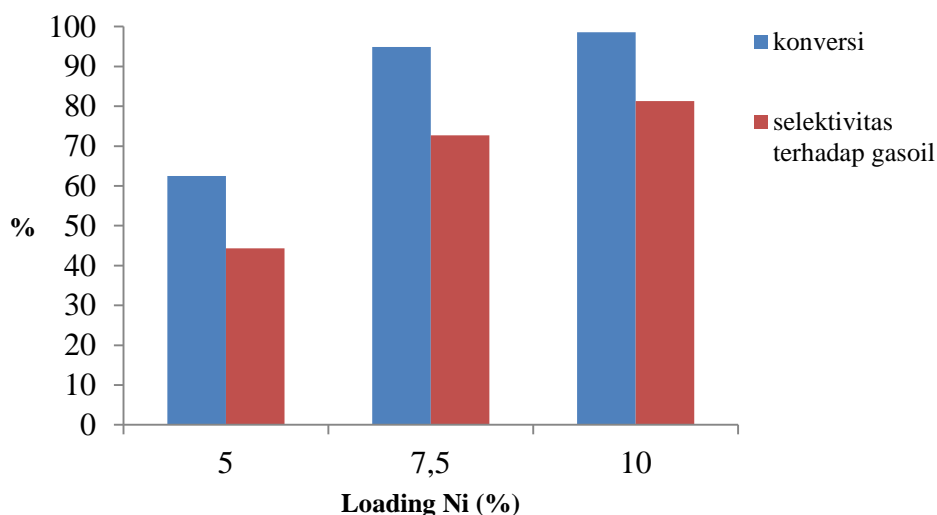


Gambar 4.23 Distribusi komponen senyawa hidrokarbon pada biofuel pada variasi % loading

Fraksi gasoline (C_5 - C_8) hanya muncul pada loading nikel 10%, hal ini bisa disebabkan karena komponen hidrokarbon rantai panjang mengalami pemutusan menjadi rantai yang lebih pendek yang dibantu oleh logam yang jumlahnya lebih banyak dari pada loading 5 dan 7,5 %. Komponen gasoil bernomor atom karbon ganjil dan genap cenderung mengalami kenaikan naik dengan bertambahnya jumlah nikel dalam katalis. Hal ini menunjukkan ketika reaksi *hydrocracking* dengan loading nikel 10% berlangsung reaksi dekarboksilasi yang bergeser ke arah reaksi hidrodeoksigenasi. Penurunan jumlah olefin dan *oxygenated compound* mengindikasikan bahwa reaksi aromatisasi dan dehidrogenasi berlangsung baik yang ditandai dengan naiknya jumlah senyawa aromatik dan cycloparafin ketika loading nikel sebesar 10%.



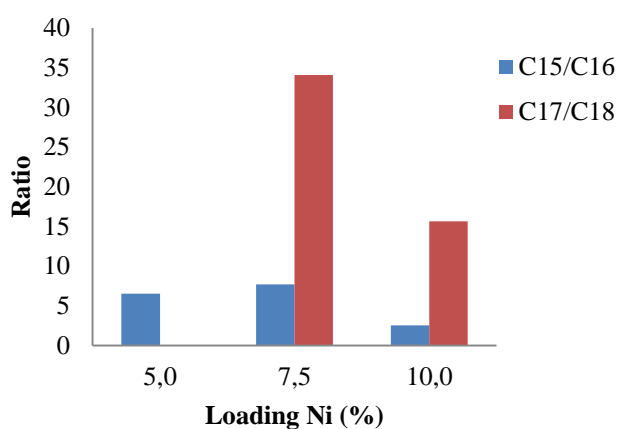
Gambar 4.24 Pengaruh % loading terhadap yield produk biofuel pada temperatur 350°C dan tekanan 20 bar dan waktu reaksi 150 menit



Gambar 4.25. Pengaruh % loading nikel terhadap konversi biofuel pada temperatur 350°C dan tekanan 20 bar dan waktu reaksi 150 menit

Gambar 4.24 dan 4.25 menunjukkan pengaruh loading Ni pada konversi *hydrocracking*, yield produk dan selektivitas terhadap gasoil. Hasil tersebut menunjukkan kenaikan konversi dengan naiknya loading nikel karena kecepatan reaksi sangat dipengaruhi oleh jumlah katalis yang digunakan. Loading optimum akan diperoleh ketika jumlah hidrogen tidak dapat lagi terlarut cepat untuk menyuplai jumlah katalis yang tinggi. Selektivitas terhadap gasoil menunjukkan kecenderungan yang hampir dengan konversi, mengalami kenaikan dari 44,29 %

(loading 5%) menjadi 81,31% (loading 10%). Hal ini menguatkan bahwa makin besar loading nikel maka makin selektif terhadap gas oil, karena pada loading nikel 10% sudah terbentuk gasoline yang terbentuk dari pemutusan rantai panjang hidrokarbon komponen gasoil menjadi rantai pendek komponen penyusun kerosene dan gasoline. Roesyadi, 2012 melaporkan bahwa jika loading Ni meningkat, reaksi akan mengarah ke produk gasoil. Secara teoritis berdasarkan mekanisme reaksi, adanya logam Ni dapat mempengaruhi laju *determination step* ke arah hanya untuk menghasilkan produk gasoil



Gambar 4.26. pengaruh % loading terhadap terhadap rasio produk C_{17}/C_{18} dan C_{15}/C_{16}

Dari Gambar 4.26 dibawah terlihat bahwa rasio produk *hydrocracking* minyak nyamplung dengan variasi loading nikel 5; 7,5; dan 10% berturut-turut sebagai berikut C_{17}/C_{18} = 0; 34,04; 15,62, C_{15}/C_{16} =6,5; 7,68; 2,54. Hasil ini menunjukkan bahwa pada loading nikel 5% belum terbentuk senyawa C_{18} karena pada loading nikel tersebut masih belum mencukupi kebutuhan katalis untuk proses hidrogenasi asam oleat menjadi asam stearat dan merengkahnya menjadi hidrokarbon C_{18} . Pada loading nikel 5% asam palmitat yang berasal dari komposisi minyak nyamplung sudah terengkah menjadi hidrokarbon C_{15} sebagaimana rute reaksi hidropotes trigliserida yang dilaporkan oleh Guzman,dkk, 2010. Asam oleat masih melalui proses penjenuhan menjadi asam stearat sebelum menjadi hidrokarbon. Secara keseluruhan dapat dianalisa bahwa semakin banyak logam nikel maka proses penjenuhan asam oleat minyak nyamplung semakin baik sehingga produk hidrokarbon makin meningkat. Pada

loading nikel 7,5 % dan 10 % kedua ratio produk menunjukkan kecenderungan menurun. Penurunan ini membuktikan bahwa jumlah logam mempengaruhi pergeseran reaksi utama dari reaksi dekarboksilasi menjadi hidrodeoksigenasi melalui peningkatan jumlah ion carbenium sehingga aktivitas ke arah reaksi hidrodeoksigenasi menjadi meningkat.

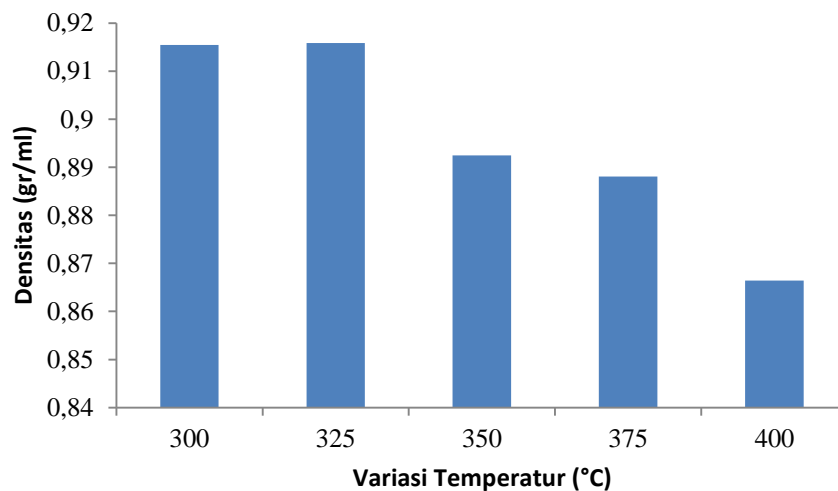
4.3.5 Pengaruh Temperatur Reaksi 300, 325, 350, 375 dan 400°C

Temperatur telah diidentifikasi sebagai salah satu paramater untuk mengetahui efektifitas kerja katalis dan ketahanan sebuah katalis (scherzer, 1996). Kenaikan temperatur akan meningkatkan aktivitas katalis yang akan mengakibatkan kerusakan yang cepat pula pada sebuah katalis, karena itu perlu diteliti temperatur optimum yang menghasilkan hasil terbaik pada proses hydrocracking minyak nyamplung.

Berikut adalah produk hasil *hydrocracking* minyak nyamplung pada tekanan 20 bar, 5 gram katalis 10% *Ni/hydrotalcite* dengan variasi temperatur reaksi ditunjukkan dalam tabel 4.9

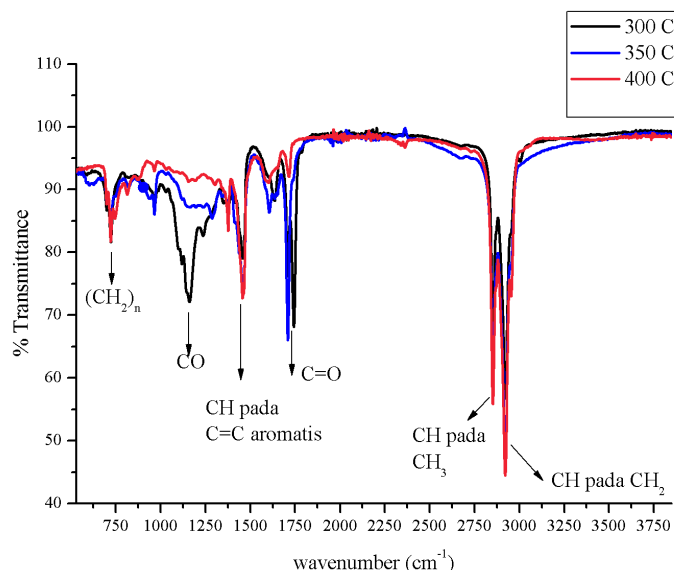
Tabel 4.9 Hasil *hydrocracking* minyak nyamplung pada tekanan 20 bar, waktu reaksi 150 menit, 5 gram katalis 10%*Ni/hydrotalcite*

Temperatur, °C	Komposisi produk (%berat)		
	Gasoline	Kerosene	Gasoil
300	0	0,43	2,59
325	0	1,50	24,54
350	0	3,89	54,96
375	0	3,68	58,29
400	0	10,56	44,05



Gambar 4.27. Pengaruh temperatur reaksi terhadap densitas biofuel

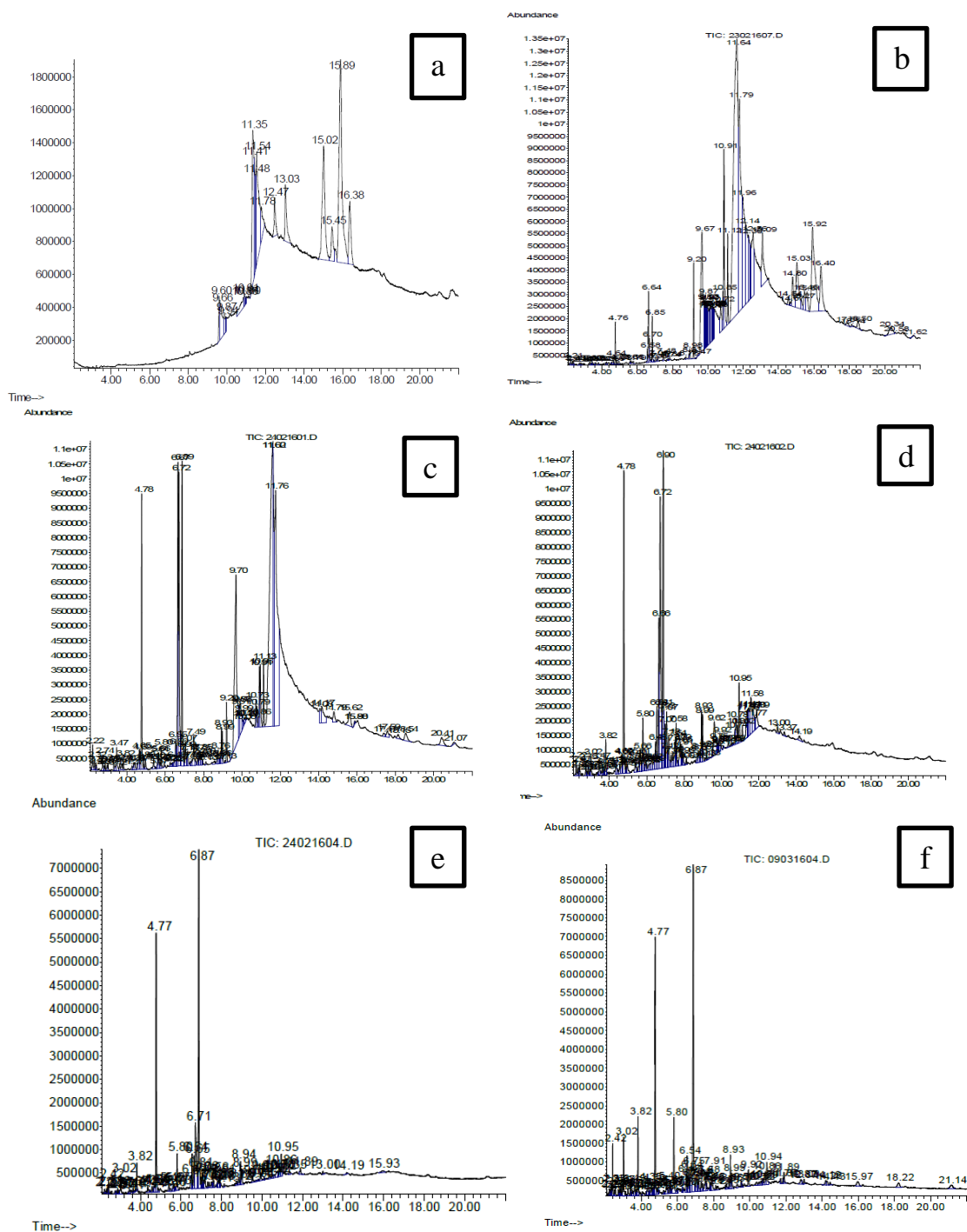
Ketika temperatur reaksi dinaikkan (Gambar 4.27), densitas biofuel akan semakin menurun. Fenomena ini disebabkan semakin tinggi suhu reaksi tingkat pemutusan rantai panjang hidrokarbon juga semakin tinggi sehingga terbentuk senyawa hidrokarbon yang lebih ringan, namun karena adanya deposit karbon maka densitas yang dihasilkan tetap lebih besar dari densitas standar bahan bakar komersil.



Gambar 4.28. Spektra FTIR biofuel pada variasi temperatur

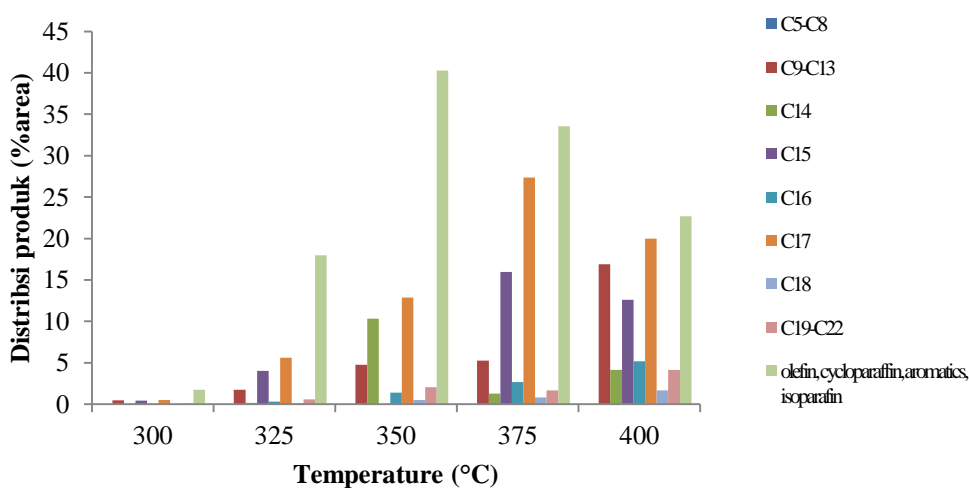
Spektra pada Gambar 4.28 memperlihatkan pengaruh temperatur reaksi terhadap penghilangan oksigen selama reaksi. Senyawa yang mengandung

oksigen belum terkonversi menjadi hidrokarbon pada suhu 300°C sebagaimana terlihat pada puncak yang cukup tajam pada daerah serapan 1000-1300 cm^{-1} dan 1680-1750 cm^{-1} . Fenomena lain memperlihatkan semakin tinggi temperatur reaksi puncak-puncak serapan gugus fungsi hidrokarbon lainnya makin tajam.

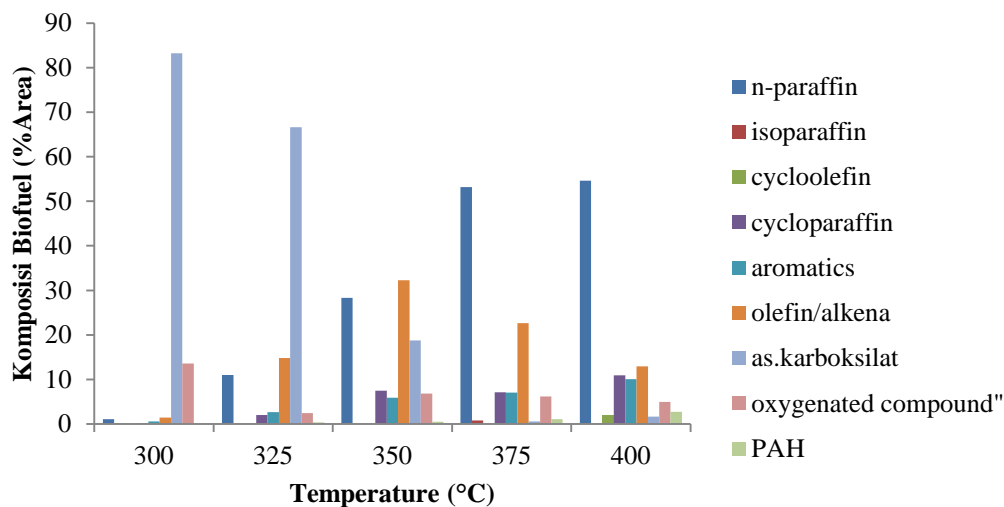


Gambar 4.29 Kromatogram GC-MS a).minyak nyamplung, biofuel b). 300°C c). 325°C d).350°C e).375°C f).400°C

Gambar 4.29 menunjukkan kromatogram GC-MS minyak nyamplung dan biofuel pada suhu 300°C, 325°C, 350°C, 375°C, dan 400°C. Komponen dengan *retention time* 9-16 menit dalam minyak nyamplung menghilang setelah reaksi *hydrocracking* berlangsung. Komponen tersebut terkonversi menjadi molekul rantai pendek. Rantai –rantai pendek ini muncul pada retention 2-12 menit dengan jumlah yang makin banyak dengan makin tingginya temperatur reaksi. Pada temperatur 400°C terlihat muncul komponen pada retention time 2-4 menit dengan intensitas tinggi hal ini menunjukkan terbentuknya senyawa rantai yang lebih pendek lagi dibandingkan pada senyawa pada variasi suhu yang lebih rendah. Fenomena ini menjelaskan temperatur reaksi berperan penting dalam proses mengkonversi trigliserida menjadi biofuel.



Gambar 4.30 Distribusi komponen produk hidrokarbon cair berdasarkan jumlah atom C pada variasi temperatur

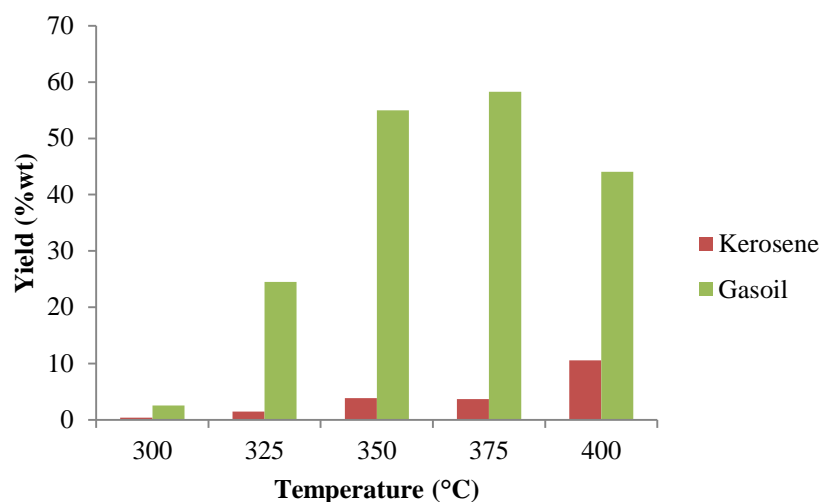


Gambar 4.31 Distribusi komponen senyawa hidrokarbon pada biofuel pada variasi temperatur

Pada Gambar 4.30 dan 4.31 memperlihatkan distribusi produk hasil *hydrocracking* yang melimpah. Efek temperatur signifikan menaikkan jumlah dari komponen kerosene dan gasoil terutama n-parafin. Jumlah olefin ditemukan paling banyak terbentuk pada temperatur 350°C. *Oxygenated compound* menunjukkan kecenderungan makin berkurang dengan naiknya temperatur hal ini menunjukkan bahwa reaksi penghilangan oksigen akan berlangsung baik dengan naiknya temperatur. Perubahan yang paling signifikan terjadi pada temperatur 325, 350 dan 375°C dimana hanya tersisa komponen yang mengandung oksigen berturut-turut 69,11%; 25,58% dan 6,78%. Pada temperatur 400°C hanya sedikit terjadi pengurangan senyawa yang mengandung oksigen menjadi sebesar 6.64% sehingga dapat diambil kesimpulan bahwa pada kondisi ini proses penghilangan oksigen sebaiknya berlangsung pada suhu 375°C.

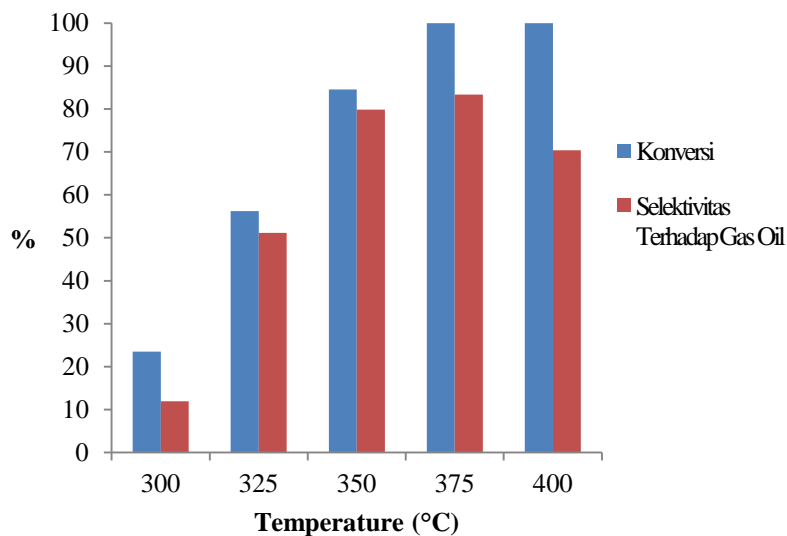
Komponen gasoil bernomor atom karbon genap menunjukkan kenaikan dengan naiknya temperatur, sementara komponen gasoil yang bernomor atom ganjil (C₁₅ dan C₁₇) juga menunjukkan kenaikan sampai pada suhu 375°C, lalu menunjukkan kecendrungan turun pada suhu 400°C. Hasil yang berbeda pada C₁₉ yang menunjukkan kenaikan terus dengan naiknya temperatur. Hal ini disebabkan terjadinya reaksi oligomerisasi pada parafin rantai pendek pada temperatur reaksi 400°C membentuk senyawa parafin bernomor atom besar. Asam lemak yang terbentuk adalah asam oleat dan palmitat pada 300°C, oleat, stearat dan palmitat

pada 325°C, oleat dan palmitat pada 350°C, setelah temperatur diatas suhu 375°C semua asam lemak sudah terkonversi menjadi komponen hidrokarbon secara acak.



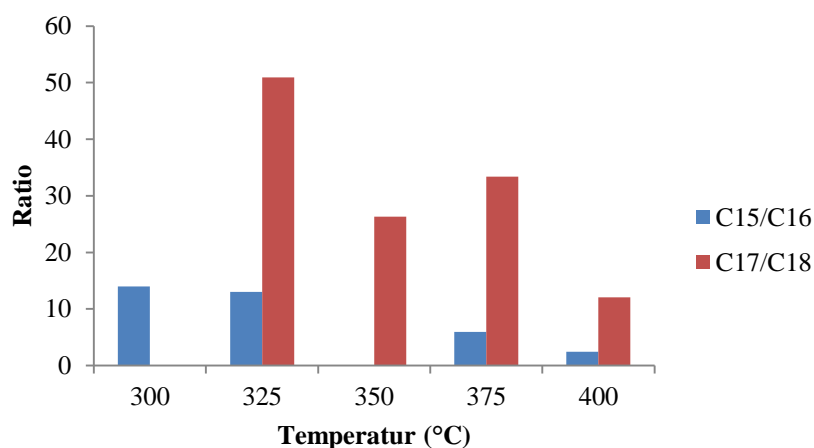
Gambar 4.32. Pengaruh temperatur terhadap yield produk biofuel pada tekanan 20 bar, waktu reaksi 150 menit dan katalis 10% *Ni/hydrotalcite*

Dari gambar 4.32 menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur semakin besar yield kerosene dan gasoil yang diperoleh. Fraksi gasoline tidak ditemukan pada *hydrocracking* minyak nyamplung dari temperatur 300 sampai 400°C. Yield gasoil paling besar diperoleh pada 375°C yaitu 58,29% dengan yield kerosene 3,68%. Yield kerosene paling tinggi diperoleh pada 400°C yaitu 10,56% dengan yield gasoil 44,05%. Pada suhu 400°C yield gas oil mengalami penurunan yang kemungkinan disebabkan rantai panjang komponen gasoil mengalami pemutusan menjadi rantai yang lebih pendek dan juga karena semakin banyaknya gas CO₂ dan CO sehingga menurunkan yield gasoil.



Gambar 4.33 Pengaruh temperatur terhadap konversi biofuel pada tekanan 20 bar, waktu reaksi 150 menit dan katalis 10% *Ni/hydrotalcite*

Konversi reaksi seperti terlihat pada Gambar 4.33 menunjukkan kenaikan seiring dengan naiknya temperatur. Hal ini terkait proses hidrogenasi dan cracking yang berlangsung lebih cepat dengan naiknya temperatur sampai mencapai titik optimum. Semakin naiknya temperatur maka laju reaksi secara kinetika juga akan semakin meningkat dan kesetimbangan kimia akan lebih cepat tercapai. Masing-masing produk memiliki temperatur optimum yang berbeda-beda. Semua asam lemak penyusun minyak nyamplung baik itu palmitat maupun oleat terkonversi 100% pada suhu 375 dan 400°C. Perbedaan pada kedua temperatur itu adalah selektivitas terhadap gasoil yang mencapai optimum pada 375°C (83,33%) lalu menunjukkan penurunan pada 400°C (70,39%) tetapi dengan yield kerosene meningkat. Peningkatan yield kerosene pada suhu 400°C disebabkan karena difusi reaktan yang lebih baik dibandingkan pada suhu 375°C karena pada temperatur tinggi akan meningkatkan laju kinetika molekul. Jika difusi lebih baik maka reaktan yang dapat masuk ke pori katalis lebih banyak sehingga reaktan yang terengkahkan juga lebih banyak dan produknya lebih variatif.



Gambar 4.34. Pengaruh temperatur terhadap terhadap rasio produk C_{17}/C_{18} dan C_{15}/C_{16}

Rasio produk *hydrocracking* minyak nyamplung dengan variasi temperatur terlihat pada Gambar 4.34. Hasil ini menunjukkan rasio C_{15}/C_{16} meningkat pada suhu 300°C dan 325°C, tetapi jumlahnya makin kecil pada suhu 375°C dan 400°C. Sementara rasio C_{17}/C_{18} juga menunjukkan kecenderungan menurun dengan naiknya temperatur. Penurunan kedua rasio ini membuktikan bahwa reaksi dekarboksilasi bergeser ke arah reaksi hydrodeoksigenasi dengan naiknya temperatur.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

APPENDIX A

PREPARASI KATALIS

A.1 Preparasi Katalis *Hydrotalcite*

Sintesa katalis *Hydrotalcite* dengan perbandingan mol Mg/Al sebesar 1 : 1 ditampilkan sebagai berikut.

- $\text{mol Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 0,0316 gmol
- $\text{BM Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 256 gram/gmol
- $\text{Berat Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = $\text{mol Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times \text{BM Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 = $0,0316 \text{ gmol} \times 256 \text{ gram/gmol}$
 = 8,09 gram

- $\text{mol Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = 0,0316 gmol
- $\text{BM Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = 375 gram/gmol
- $\text{Berat Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = $\text{mol Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \times \text{BM Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
 = $0,0316 \text{ gmol} \times 375 \text{ gram/gmol}$
 = 11.85 gram

- $\text{Ratio CO}_3^{2-} : (\text{Mg}+\text{Al})$ = 0,66
- Mol CO_3^{2-} = $0,66 \times (0.0316+0,0316)$
 = 0,0417 mol
- Massa CO_3^{2-} = $0,0417 \text{ mol} \times 60 \text{ gram/gmol}$
 = 2.503 gram
- $\text{BM Na}_2\text{CO}_3$ = 106 gram/gmol
- $\text{Berat Na}_2\text{CO}_3$ = $(106/60) \times 2,503 \text{ gram}$
 = 4,422 gram

- M NaOH = 1,25 M
- BM NaOH = 40 gram/gmol
- Berat NaOH = $(1,25 \times 4000) / 1000$
 = 5 gram

A.2 Perhitungan pembuatan larutan garam nikel untuk proses impregnasi logam

Kadar nikel yang akan diimpregnasi = 10 %

Larutan garam logam yang digunakan adalah $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yang memiliki kadar 98%.

Basis perhitungan = 5 gr katalis = berat katalis + berat logam Ni

$$\begin{aligned}\text{Berat Logam} &= 0,1 \times 5 \text{ gr} \\ &= 0,5 \text{ gram}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Berat hydrotalcite} &= 5 - 0,5 \text{ gram} \\ &= 4,5 \text{ gram}\end{aligned}$$

$$\text{BA Ni} = 58,69 \text{ gr/grmol}$$

$$\text{BM Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290,79 \text{ gr/grmol}$$

$$\begin{aligned}\text{Berat Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= (1/0.98) \times (290,79/58,69) \times 0,5 \\ &= 2,53 \text{ gram}\end{aligned}$$

$$\text{Volume pori hydrotalcite} = 0,7715 \text{ ml/gram}$$

$$\begin{aligned}\text{Volume larutan Ni} &= 5 \text{ gram} \times 0,7715 \text{ ml/gram} \\ &= 3,47 \text{ ml}\end{aligned}$$

APPENDIKS B

PERHITUNGAN YIELD DAN KONVERSI

B.1. Perhitungan Yield pada Katalis (5%) *Ni/hydrotalcite* :

B.1.1. Menghitung Berat Umpan dan Produk *Hydrocracking*

1. Berat Umpan (Feed) = Minyak Nyamplung = 178 gram
2. Berat Produk = 136 gram

B.1.2. Menghitung % yield biofuel pada uji efektivitas katalis

$$\begin{aligned}\% \text{ Yield } gasoline &= \frac{\% \text{ Area } gasoline \times \text{berat total produk}}{\text{Berat umpan}} \times 100 \% \\ &= \frac{0 \% \times 136}{178} \times 100 \% \\ &= 0 \%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\% \text{ Yield } kerosene &= \frac{\% \text{ Area } kerosene \times \text{berat total produk}}{\text{Berat umpan}} \times 100 \% \\ &= \frac{0,99 \% \times 136}{178} \times 100 \% \\ &= 0,76\%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\% \text{ Yield } gas \text{ oil} &= \frac{\% \text{ Area } gas \text{ oil} \times \text{berat total produk}}{\text{Berat umpan}} \times 100 \% \\ &= \frac{27,66 \% \times 136}{178} \times 100 \% \\ &= 21,11 \%\end{aligned}$$

B.2 Menghitung Konversi dan Selektivitas Reaksi Produk Biofuel pada Katalis 5% *Ni/hydrotalcite*

- Total asam lemak mula-mula = 100
- Total asam lemak sisa setelah *hydrocracking* = 37,58

Maka :

$$\% \text{ Konversi} = \frac{\text{Reaktan yang bereaksi}}{\text{Reaktan mula-mula}} \times 100 \%$$

$$= \frac{\text{Asam lemak yang bereaksi}}{\text{Asam lemak mula-mula}} \times 100 \%$$

$$= \frac{(100)-(37,58)}{100} \times 100 \%$$

$$= 62,43 \%$$

$$\% \text{selektivitas gasoil} = \frac{\text{Produk B-A Feed}}{\text{reaktan yang bereaksi}} \times 100 \%$$

$$= \frac{(27,66)-(0)}{100-37,58} \times 100\%$$

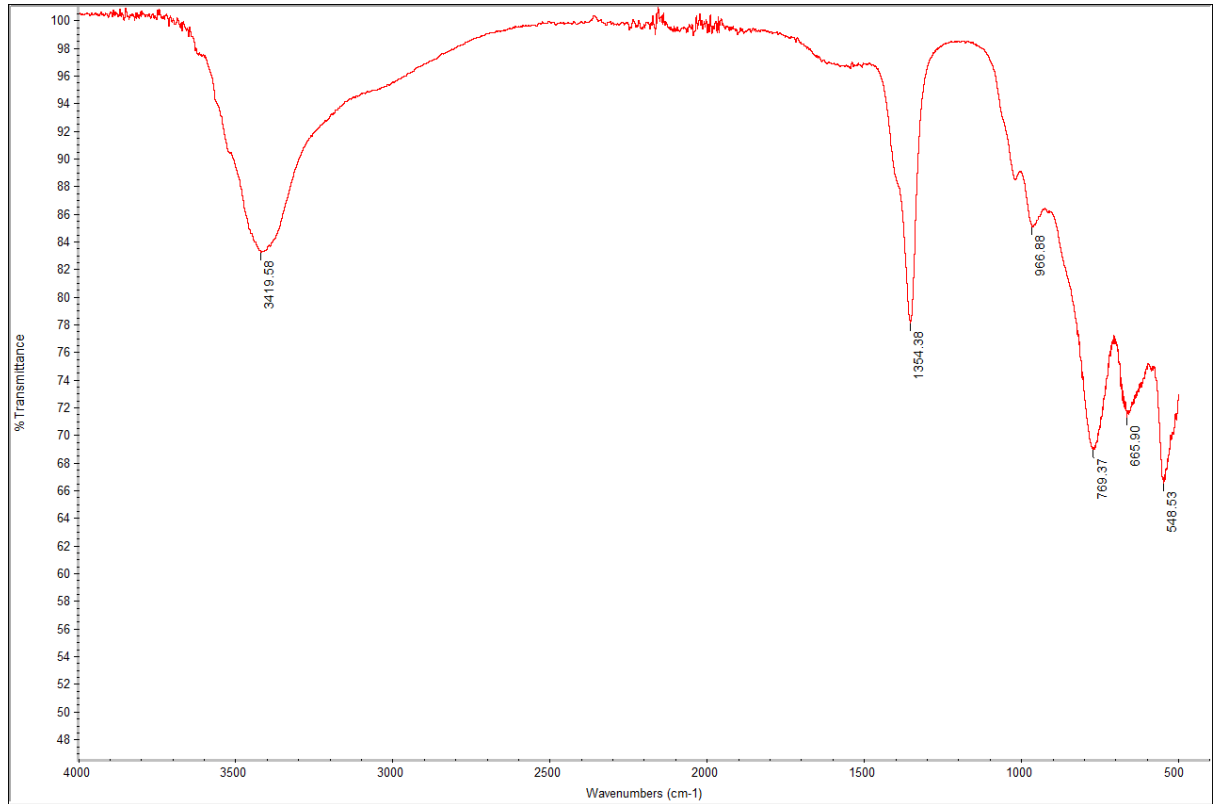
$$= 44,29 \%$$

APPENDIKS C

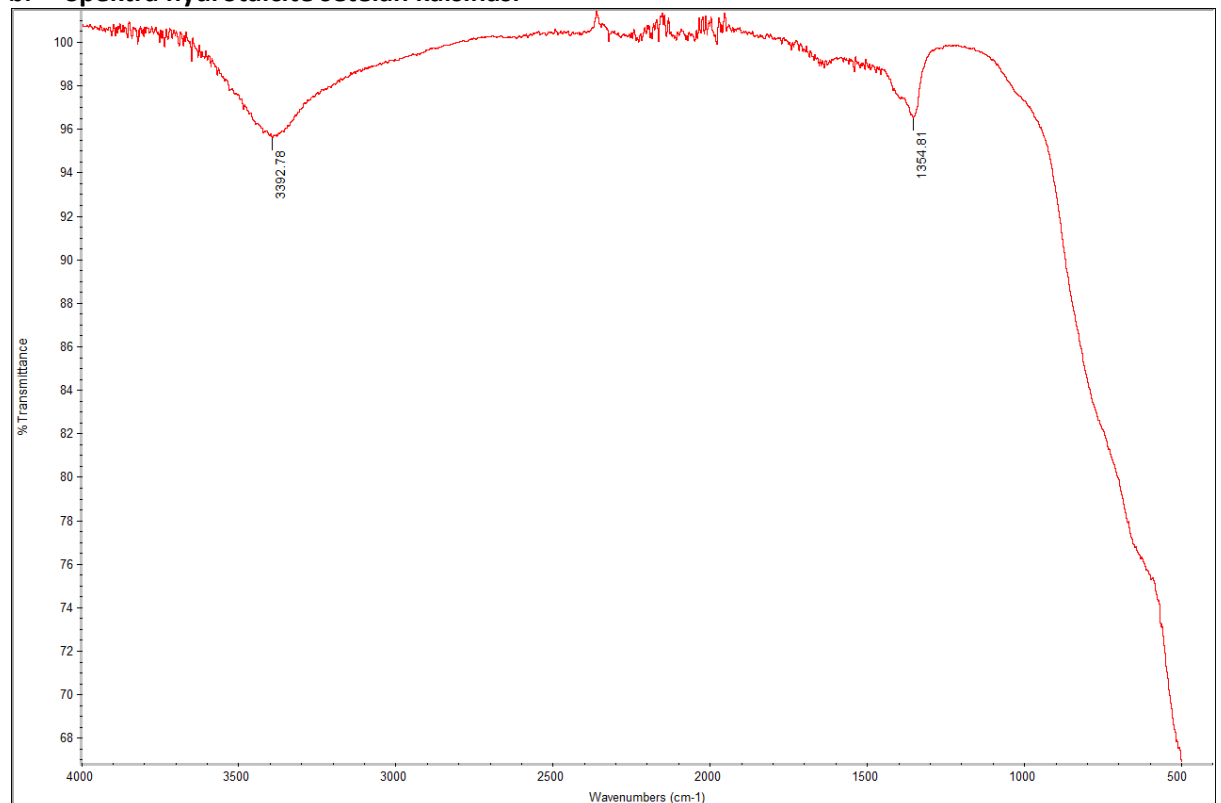
HASIL ANALISA

C.1 FTIR

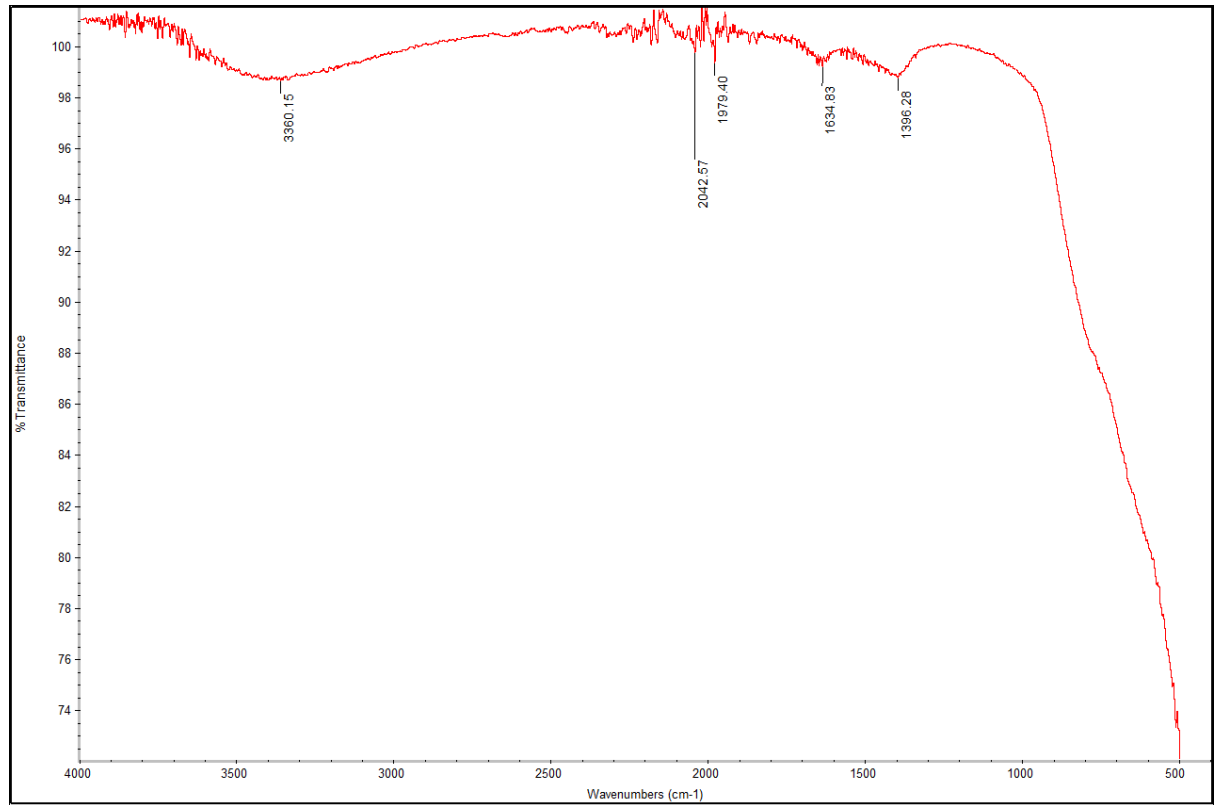
a. Spektra hydrotalcite sebelum kalsinasi



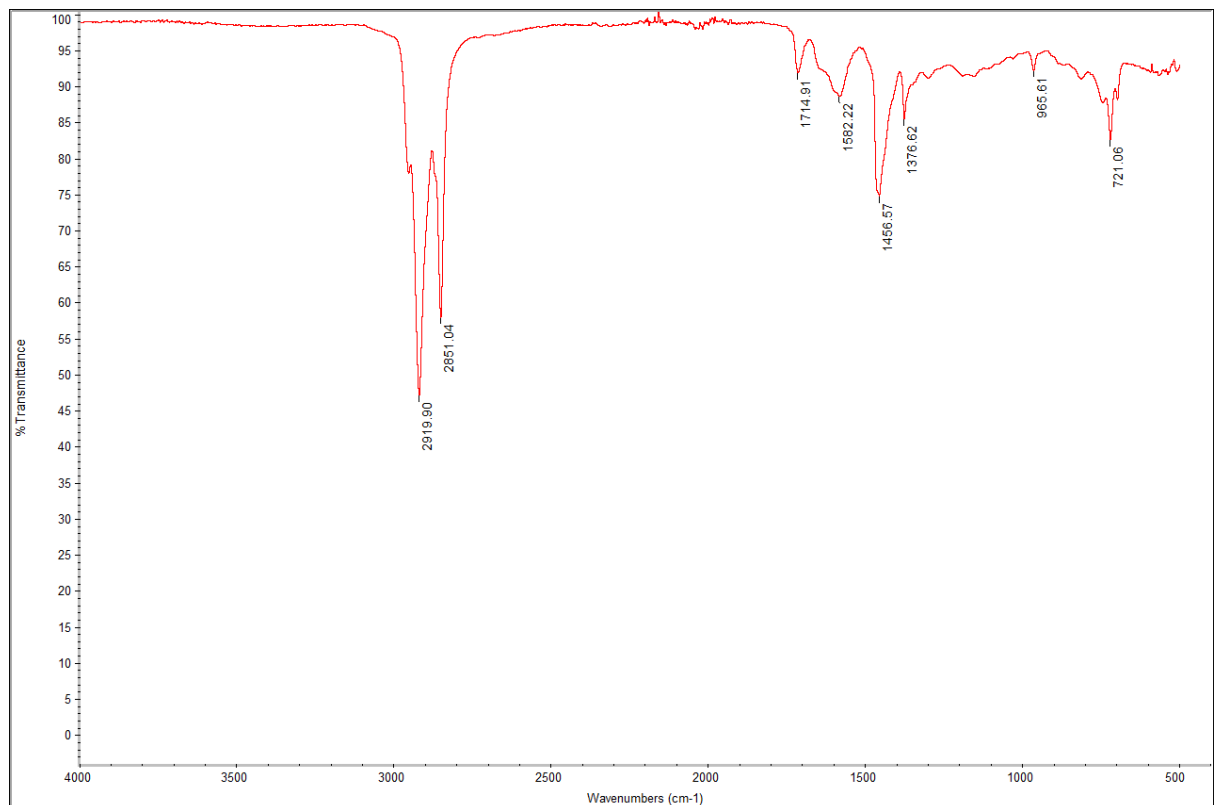
b. Spektra hydrotalcite setelah kalsinasi



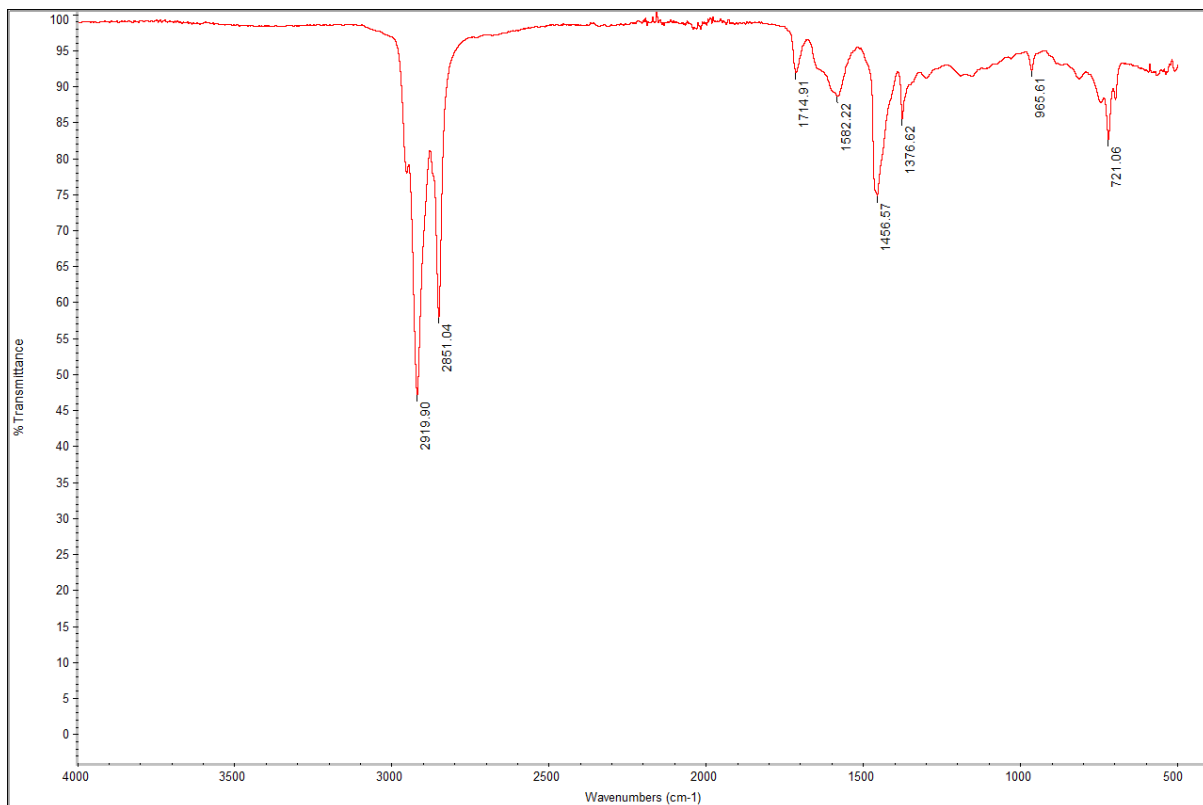
C. Spektra hydrotalcite setelah impregnasi 10%



d. Spektra minyak nyamplung



e. Spektra biofuel produk *hydrocracking*10%Ni/hydrotalcite



C.2 BET

a) Hydrotalcite

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments ©1994-2007, Quantachrome Instruments version 10.01				
Analysis		Report		
Operator:ITS	Date:2015/10/17	Operator:ITS	Date:10/19/2015	
Sample ID: Hafshah	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\15101601 HTC-02 44.qps		
Sample Desc: serbuk	Comment:	16 Oktober 2015		
Sample weight: 0.0839 g	Sample Volume:	0 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	OutgasTemp:	300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp:	77.3 K		
Press. Tolerance:0.100/0.100 (ads/des)Equil time: 60/60 sec (ads/des) Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)				
Analysis Time: 459.9 min	End of run:	2015/10/17 21:35:10 Instrument: Nova Station A		
Cell ID: 25				
Adsorbate Nitrogen	Temperature	77.350K		
Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section: 16.200 Å²	Liquid Density: 0.808 g/cc	1s/des)	
Relative Pressure	Volume @ STP	1 / [W((Po/P) - 1)]		
P/Po	cc/g			
9.90440e-02	42.4748	2.0708e+00		
1.51572e-01	47.5658	3.0051e+00		
1.96139e-01	51.2110	3.8121e+00		
2.46900e-01	56.1744	4.6696e+00		
3.00660e-01	59.9849	5.7345e+00		
BET summary				
Slope =		18.043		
Intercept =		2.704e-01		
Correlation coefficient, r =		0.999702		
C constant=		67.720		
Surface Area =		190.166 m²/g		

b) 5%Ni/hydrotalcite

for NOVA instruments
©1994-2007, Quantachrome Instruments
version 10.01

Analysis
Operator:ITS Date:2016/05/27 Report Operator:ITS Date:5/27/2016
Sample ID: Avsa Filename: C:\QCdata\Physisorb\16052601 Ni HTC 5%.qps
Sample Desc: serbuk Comment: 26 Mei 2016
Sample weight: 0.08554 g Sample Volume: 0 cc
Outgas Time: 3.0 hrs OutgasTemp: 300.0 C
Analysis gas: Nitrogen Bath Temp: 77.3 K
Press. Tolerance:0.050/2.000 (ads/des)Equil time: 60/60 sec (ads/des) Equil timeout: 120/120 sec (ads/des)
Analysis Time: 39.5 min End of run: 2016/05/27 21:27:16 Instrument: Nova Station A
Cell ID: 26

Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K
Molec. Wt.: 28.013 g Cross Section: 16.200 Å² Liquid Density: 0.808 g/cc

Relative Pressure	Volume @ STP	1 / [W((Po/P) - 1)]
P/Po	cc/g	
9.69240e-02	32.6748	2.6281e+00
1.48947e-01	36.5865	3.8274e+00
1.97215e-01	40.4873	4.8548e+00
2.47135e-01	44.1792	5.9450e+00
2.98714e-01	47.4977	7.1753e+00

BET summary
Slope = 22.349
Intercept = 4.657e-01
Correlation coefficient, r = 0.999821
C constant= 48.986

Surface Area = 152.642 m²/g

c) 7,5%Ni/hydrotalcite

for NOVA instruments
©1994-2007, Quantachrome Instruments
version 10.01

Analysis
Operator:ITS Date:2016/02/01 Report Operator:ITS Date:2/2/2016
Sample ID: Hafshah Filename: C:\QCdata\Physisorb\16020101 Ni HTC 7,5%.qps
Sample Desc: Serbuk Comment: 01 Februari 2016
Sample weight: 0.03788 g Sample Volume: 0 cc
Outgas Time: 3.0 hrs OutgasTemp: 300.0 C
Analysis gas: Nitrogen Bath Temp: 77.3 K
Press. Tolerance:0.050/2.000 (ads/des)Equil time: 60/60 sec (ads/des) Equil timeout: 120/120 sec (ads/des)
Analysis Time: 72.5 min End of run: 2016/02/01 15:50:10 Instrument: Nova Station A
Cell ID: 27

Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K
Molec. Wt.: 28.013 g Cross Section: 16.200 Å² Liquid Density: 0.808 g/cc

Relative Pressure	Volume @ STP	1 / [W((Po/P) - 1)]
P/Po	cc/g	
1.03382e-01	36.1296	2.5534e+00
1.48354e-01	39.8944	3.4936e+00
1.95490e-01	44.4767	4.3713e+00
2.45580e-01	48.4293	5.3780e+00
2.96199e-01	52.0267	6.4723e+00

BET summary
Slope = 20.140
Intercept = 4.700e-01
Correlation coefficient, r = 0.999716
C constant= 43.848

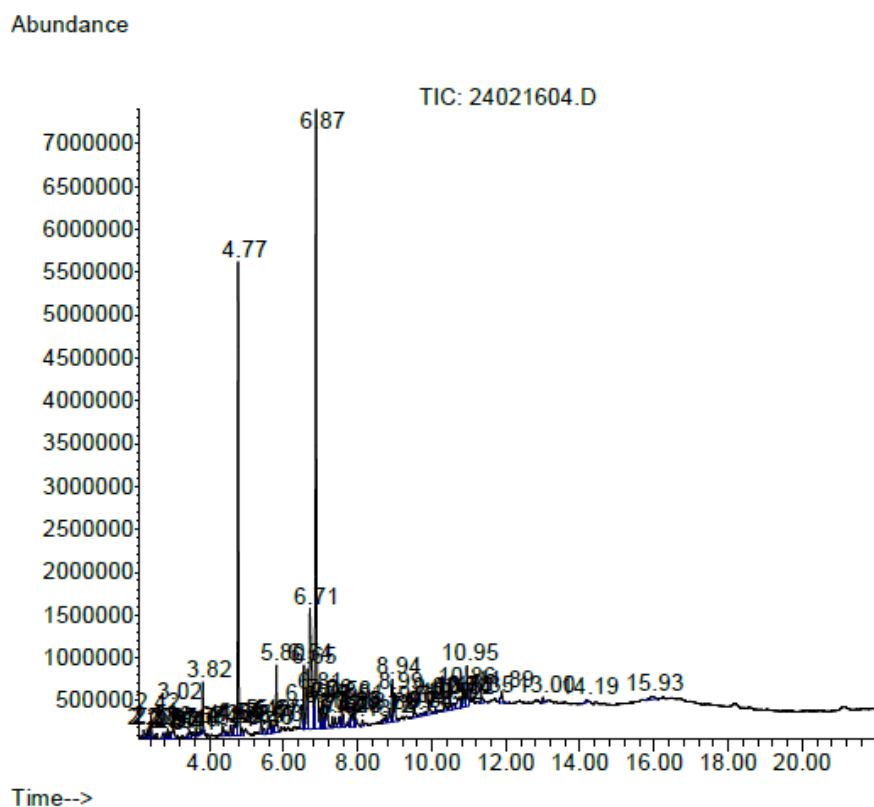
Surface Area = 168.972 m²/g

d) 10%Ni/hydrotalcite

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments ©1994-2007, Quantachrome Instruments version 10.01			
Analysis		Report	
Operator:ITS	Date:2015/10/24	Operator:ITS	Date:11/3/2015
Sample ID: Hafshah	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\15102401 HTC 02 10% Ni.qps	
Sample Desc: serbuk	Comment:	24 Oktober 2015	
Sample weight: 0.06352 g	Sample Volume:	0 cc	
Outgas Time: 3.0 hrs	OutgasTemp:	300.0 C	
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp:	77.3 K	
Press. Tolerance:0.100/0.100 (ads/des)Equil time: 60/60 sec (ads/des) Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)			
Analysis Time: 82.7 min	End of run:	2015/10/24 17:56:46 Instrument: Nova Station A	
Cell ID:	26		
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
Molec. Wt.:	28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²
		Liquid Density:	0.808 g/cc
Relative Pressure	Volume @ STP	1 / [W((Po/P) - 1)]	
P/Po	cc/g		
9.71830e-02	42.2298	2.0395e+00	
1.49808e-01	47.6682	2.9576e+00	
1.99656e-01	52.7844	3.7814e+00	
2.50187e-01	57.6956	4.6272e+00	
3.00264e-01	62.6370	5.4814e+00	
BET summary			
Slope =		16.887	
Intercept =		4.098e-01	
Correlation coefficient, r =		0.999965	
C constant=		42.205	
Surface Area =		201.340 m²/g	

C.3 GC-MS

Hasil analisa GC-MS pada temperatur 375°C, tekanan 20 bar, katalis 10%Ni/hydrotalcite dan waktu reaksi 150 menit.



Laboratorium PT. Gelora Djaja

Information from Data File:

File: C:\MSDCHEM\1\DATA\24021604.D
 Operator: SRA
 Date Acquired: 24 Feb 2016 14:09
 Method File: M BINTARO
 Sample Name: Ni HTC 10% T = 327
 Misc Info: 08/16/073/MS (Lenny - ITS)
 Vial Number: 8

Search Libraries: C:\Database\NIST02.L Minimum Quality: 85
 C:\Database\Wiley275.L Minimum Quality: 85

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: Chemstation Integrator - autoint1.e

PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
-----	----	-------	------------	------	------	------

1	2.22	0.31	C:\Database\Wiley275.L			
			Octanoic acid (CAS) \$\$ Caprylic...	30956	000124-07-2	62
			Octanoic acid (CAS) \$\$ Caprylic...	30950	000124-07-2	62
			Octanoic acid (CAS) \$\$ Caprylic...	30954	000124-07-2	62

2	2.32	0.18	C:\Database\Wiley275.L			
			Benzene, pentyl- (CAS) \$\$ Penty...	34223	000538-68-1	76
			Benzene, pentyl- (CAS) \$\$ Penty...	34213	000538-68-1	72
			Benzene, pentyl- (CAS) \$\$ Penty...	34212	000538-68-1	72

3	2.38	0.28	C:\Database\NIST02.L			
			2-Dodecene, (Z)-	34714	007206-26-0	93
			5-Dodecene, (E)-	34727	007206-16-8	93
			5-Dodecene, (E)-	34726	007206-16-8	93

%Area

Retention
Time

BAB 5

KESIMPULAN

5.1.Kesimpulan

Setelah melakukan kegiatan penelitian yang telah direncanakan sebelumnya, kesimpulan yang dapat dirumuskan adalah

1. Katalis *Ni/hydrotalcite* sebagai katalis *hydrocracking* minyak nyamplung dapat disintesis dengan metode kopresipitasi lewat jenuh dan *incipient wetness impregnation*. Sintesis katalis yang dilakukan mendapatkan katalis yang memiliki luas permukaan besar hingga $201,340 \text{ m}^2/\text{g}$ dan pori katalis berukuran meso rata-rata $4,273 \text{ nm}$. Impregnasi logam nikel pada *hydrotalcite* meningkatkan luas permukaan aktif katalis.
2. Semakin tinggi %loading nikel konversi dan yield gasoil yang diperoleh semakin tinggi. Hasil terbaik diperoleh pada loading Ni 10 %wt dengan konversi sebesar 98,57% , Yield *gasoline* = 0,97%, *kerosene* = 2,81% wt, *gasoil* = 54,15% wt dan selektivitas terhadap gas oil, yaitu sebesar 81,31%.
3. Semakin tinggi temperatur dan semakin lama waktu reaksi maka konversi dan yield gas oil yang diperoleh juga semakin tinggi. Titik optimum diperoleh pada waktu 150 menit dan 375°C . Pada waktu reaksi 150 menit diperoleh selektivitas tertinggi terhadap gas oil 78,09% dan yield gasoil 37,31%. Temperatur reaksi terbaik pada 375°C dengan konversi 100%, yield *kerosene* 3,68% wt, *gasoil* 58,29% wt dan selektivitas terhadap gasoil sebesar 83,33%. Pada kondisi operasi 400°C nilai yield gasoil dan selektivitas menunjukkan penurunan menjadi 44,05%wt dan 70,38%.

DAFTAR PUSTAKA

- Adjaye, J.D. and Bakhshi, N.N., (1995), "Catalytic conversion of biomass-derived oil to fuels and chemicals I: model compound studies and reaction pathways, biomass and bioenergy", 8(3):131-149
- Albright, L.F. (1963), "Mechanism of hydrogenation of triglycerides", Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 40 No. 5, hal. A16–A29.
- Atabani, A.E. and César, A. da S. (2014), "Calophyllum inophyllum L. – A prospective non-edible biodiesel feedstock. study of biodiesel production, properties, fatty acid composition, blending and engine performance", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 37, hal. 644–655.
- Atabani, A.E., Mahlia, T.M.I., Anjum Badruddin, I., Masjuki, H.H., Chong, W.T. and Lee, K.T. (2013), "Investigation of physical and chemical properties of potential edible and non-edible feedstocks for biodiesel production, a comparative analysis", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 21, hal. 749–755.
- Bahasel, S, Al-Thabaiti, S, Marasimharao, K, Ahmed, NS, Mokhtar, M, (2014), "Nanostructured Mg-Al hydrotalcite as catalyst for fine chemical synthesis", Journal Of Nanoscience and nanotechnology, Vol.14, hal.1931-1946
- Balaraju, M., Nikhitha, P., Jagadeeswaraiyah, K., Srilatha, K., Prasad, Sai. S. P., dan Lingaiah, N., (2010), "Acetylation of Glycerol to Synthesize Bioadditives Over Niobic Acid Supported Tungstophosphoric Acid Catalysts", Fuel Processing Technology, Vol. 91, hal. 249–253.
- Belagur, V.K. and Chitimi, V.R. (2013), "Few physical, chemical and fuel related properties of calophyllum inophyllum linn (honne) oil and its blends with diesel fuel for their use in diesel engine", Fuel, Vol. 109, hal. 356–361.
- Bezergianni, S. and Kalogianni, A. (2009), "Hydrocracking of used cooking oil for biofuels production", Bioresource Technology, Vol. 100 No. 17, hal. 3927–3932.

- Budhianto, Adhi., "Teknologi proses kilang minyak bumi" Buku Pintar Migas Indonesia,
- Cavani, F, Trifiro, F, Vaccari, A, 1991, "Hydrotalcite -type anionic clays: preparation, properties, and applications", *Catalysis Today*, Vol.11, Hal 173-301
- Chen, H., Wang, Q., Zhang, X. and Wang, L. (2015), "Effect of support on the NiMo phase and its catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides", *Fuel*, Vol. 159, hal. 430–435.
- Climent, M. (2004), "Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures", *Journal of Catalysis*, Vol. 225 No. 2, hal. 316–326.
- Da Rocha Filho, G.N., Brodzki, D., Djega-Mariadassou, G. (1993). "Formation of Alkanes, Alkylcycloalkanes and Alkylbenzenes during Catalytic Hydrocracking of Vegetable Oils", *Fuel* Vol.72 No.4 :hal. 543-549
- Davydov, A. A., 1984, *Infrared Spectroscopy of Adsorbent Species on The Surface of Transitional Metal Oxides*, John Wiley and Sons, New York.
- Departemen Energi Dan Sumber Daya Mineral, (2008). Biji Nyamplung sebagai Sumber Energi Alternatif. (Online) (www.esdm.go.id. Diakses pada tanggal 10 Oktober 2010).
- Departemen kehutanan, (2008), Rencana Aksi Pengembangan Energi Alternative Berbasis Tanaman Nyamplung 2010-2014.
- Deraz, N.M. (2011), "Fabrication, characterization and magnetic behaviour of alumina-doped zinc ferrite nano-particles", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 91 No. 1, pp. 48–54.
- Dweck, A.C. and Meadows, T. (2002), "Tamanu (*Calophyllum inophyllum*)—the African, Asian, Polynesian and Pacific Panacea", *International journal of cosmetic science*, Vol. 24 No. 6, pp. 341–348.

- Erickson, K.L., Bostrom, T.E., Frost, R.L., 2004. "A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM". *Mater. Lett.* 59, 226.
- Gestel, J.V., Finot, L., Leglise, J. and Duchet, J.C. 1995, "CoMo/Al₂O₃ Versus NiMo/Al₂O₃ Sulphide Catalysts : Sensitivity to Reaction Conditions for HDS and Hydrogenation" *Bull. Soc. Chim. Belg.* vd. 104 / no 4-5
- Gomes, Joao F.P., Puna, Jaime F.B., Goncalves, Lissa M., Bordado, Joao C.M. (2011). "Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production". *Energy*, Vol. 36, hal 6770-6778
- Gosh, U., Kulkarni, K., Kulkarni, A.D., Chaudhari, P.L., (2015), "Review- Hydrocracking using different catalysts" *Chemical and Process Engineering Research*, Vol 34 hal 51-55
- Gunstone, F.D., Harwood, J.L. and Padley, F.B. (Eds.). (1986), *The Lipid Handbook*, Springer US, Boston, MA, available at: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4899-2905-1> (accessed 19 August 2015).
- Guo, M., Song, W. and Buhain, J. (2015), "Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 42, hal. 712–725.
- Guzman, A., Torres, J.E., Prada, L.P. and Nuñez, M.L. (2010), "Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale", *Catalysis Today*, Vol. 156 No. 1-2, hal. 38–43.
- Haerudin, H., Tursiloadi, S., Widiyarti, G. and Rahayu, W.S. (2010), "Effect of preparation method of Ni catalyst using bentonite as support material", *Indonesian Journal of Chemistry*, Vol. 3 No. 2, hal. 118–125.
- Hanafi, S.A., Elmelawy, M.S., El-Syed, H.A. and Shalaby, N.H. (2015), "Hydrocracking of Waste Cooking Oil as Renewable Fuel on NiW/SiO₂-

Al₂O₃ Catalyst”, Journal of Advanced Catalysis Science and Technology, Vol. 2, hal. 27–37.

Hardjono, A., (2000), “Teknologi Minyak Bumi”Gajah Mada University Press, Yogyakarta

Hasibuan, S, Sahirman, Yudawati,N.M.A, 2013, ”Karakteristik fisikokimia dan anti bakteri hasil purifikasi minyak nyamplung (*Calophyllum Inophyllum* L.)"Agritech, Vol.3, No.3, hal 311-319

Heraldy, E., Pranoto., Dian, M., Khoirina D.N., Boshido, B.D., Imam,S., 2006, Studi Pengaruh Perbedaan Rasio Mol antara Mg/Al dalam Sintesis Mg/Al Hydrotalcite like,Alchemy Journal,5, 54-59.

Heraldy, E., Pranoto., Nugrahaningtyas, K.D, Sanjaya, F.B, Handayani, D.S, Hidayat, Y 2013,” Influence Of Variation (Ca-Mg)/Al Molar Ratios on Phase Composition of Ca-Mg-Al Hydrotalcite”, International Conference on Chemical, Agricultural and Medical Sciences

Heyne, K. (1987). ”Tumbuhan Berguna Indonesia". Terjemahan Balai Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan. Departemen Kehutanan. Jakarta.

Horáček, J, Tišler, Z, Rubáš,V, and Kubička, (2014), “HDO Catalysts for triglycerides conversion into pyrolysis and isomerization feedstock ” Fuel 121 hal 57-64

Huber, G.W., O’Connor, P. and Corma, A. (2007), “Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures”, Applied Catalysis A: General, Vol. 329, hal. 120–129.

Ishihara, A., Fukui, N., Nasu, H. and Hashimoto, T. (2014), “Hydrocracking of soybean oil using zeolite–alumina composite supported NiMo catalysts”, Fuel, Vol. 134, hal. 611–617.

Janskowska , H, Swiatkowski, A., & Choma, J., (1991), "Active Carbon", Ellis Horwood

Keputusan Direktur Jenderal Minyak dan Gas Bumi Nomor 33633 K/10/DJM.T/2011 Tentang Standar dan Mutu (Spesifikasi Bahan Bakar Minyak Jenis Avtur yang dipasarkan Dalam Negeri

Ketaren, S. (1986). "Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan". Jakarta : Universitas Indonesia Press, Jakarta : 1986

Kilham, C. (2004), "Tamanu oil: a tropical topical remedy", Am J Bot Council, Vol. 63, hal. 26–31.

Kloprogge, J.T., Hickey, L., Frost, R.L., 2004., " Infrared and Raman Spectroscopic Studies Of Layered Double Hydroxides (LDHs)", Layered Double Hydroxides Present and Future, hal.154-209

Kubička, D. (2008), "Future refining catalysis - Introduction of biomass feedstocks", Collection of Czechoslovak Chemical Communications, Vol. 73 No. 8-9, hal. 1015–1044.

Kubicka, D., Simacek, P., Zilkova, N., (2009), "Transformation of Vegetable Oils into Hydrocarbons over Mesoporous-Alumina-Supported CoMo Catalysts", Top Catal 52, hal.161-168

Körbitz, W, 1999, " Biodiesel production in Europe and North America, an encouraging prospect " Renewable Energy 16, hal. 1078 -1083

Kuśtrowski, P, chmielarz, L, bożek, E, Sawalha, M, and Roessner, F, (2004), " Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg–Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature, programmed desorption NH₃ dan CO₂" Materials Research Bulletin 38, hal 263-281

Leksono, B, 2010, "Pemuliaan tanaman nyamplung (*Callophyllum Inophyllum*. L) untuk bahan baku Biofuel" Laporan Penelitian Intensif Ristek, Kementerian Kehutanan

- Li, L., Quan, K., Xu, J., Liu, F., Liu, S., Yu, S., Xie, C., et al. (2014), "Liquid hydrocarbon fuels from catalytic cracking of rubber seed oil using USY as catalyst", *Fuel*, Vol. 123, hal. 189–193.
- Ling, L., Pengbin, P., Zhangfeng, Z., Zhaoji, L., Jinxia, Y., Minling, S., dan Yuangen, Y., (2011), "Cu/SiO₂ Catalysts Prepared by the Sol-Gel Method for Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol", *Chinese Journal Of Catalysis*, Vol. 32, hal. 957–969.
- Meira, D.M., Cortez, G.G., Monteiro, W.R. and Rodrigues, J.A.J. (2006), "Vanadium oxides supported on hydrotalcite-type precursors: the effect of acid-base properties on the oxidation of isopropanol", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 23 No. 3, hal. 351–358.
- Mette, K. (2015), Development of hydrotalcite-derived Ni catalysts for the dry reforming of methane at high temperatures, Technische Universität Berlin
- Muthukumaran, N., Saravanan, C.G., Prasanna Raj Yadav, S., Vallinayagam, R., Vedharaj, S. and Roberts, W.L. (2015), "Synthesis of cracked Calophyllum inophyllum oil using fly ash catalyst for diesel engine application", *Fuel*, Vol. 155, hal. 68–76.
- Mohanty, S, Kunzru, D, Saraf, D.M, 1990, "Hydrocracking : a review", *Fuel*, Vol.69, hal 1467-1473
- Mohsin, S.B, Trenary.M, and Robota,H.J, (1991), "Identification of ethylene-derived species on alumina-supported rhodium, iridium, palladium and platinum catalysts by infrared spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 17, hal. 6657–6661.
- Mokhtar, M., Inayat, A., Ofili, J. and Schwieger, W. (2010), "Thermal decomposition, gas phase hydration and liquid phase reconstruction in the system Mg/Al hydrotalcite/mixed oxide: A comparative study", *Applied Clay Science*, Vol. 50 No. 2, hal. 176–181.

- Na, J.-G., Yi, B.E., Kim, J.N., Yi, K.B., Park, S.-Y., Park, J.-H., Kim, J.-N., et al. (2010), "Hydrocarbon production from decarboxylation of fatty acid without hydrogen", *Catalysis Today*, Vol. 156 No. 1-2, hal. 44–48.
- Nasution, S.A., Sidjabat Oberlin, and Morina. (2010). "Proses Pembuatan Bahan Bakar Bensin dan Solar Ramah Lingkungan". LEMIGAS. Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral Republik Indonesia: Jakarta
- Nishimura, S. 2001. "Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis", J. Wiley, New York
- Pardede, M.H, 2012, "Uji karakteristik Minyak Nyamplung dan aplikasinya pada kompor tekan", Skripsi, Departemen Teknik Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor
- Pavia, D.L., Lampman, G.H dan Kriz, G.S. 2001. "Introduction to Spectroscopy". 3th ed. USA: Thomson Learning
- Peraturan Pemerintah Republik Indonesia No.79, 2014, "Kebijakan Energi Nasional"
- Perego, C. dan Villa, P, (1997), "Catalyst Preparation Methods" *Catalysis Today*, , Vol34, hal281 - 305
- Pinna, F., 1998, Supported metal catalysts preparation, *Catal. Today*, 4, 129-137
- Pramesti Putri, A, dan Fitriyanto, D, (2014), "Pembuatan Biofuel dari minyak kelapa sawit melalui proses hydrocracking dengan katalis Ni-Mg/ γ -Al₂O₃", *Jurnal Teknik Pomits* Vol3, no.2
- Prihandana, R, Hendroko, R., (2007), "Energi Hijau Pilihan Bijak Menuju Negeri Mandiri Energi" Penebar Swadaya, Jakarta
- Qi, Y., Cheng, Z. and Zhou, Z. (2015), "Steam reforming of methane over Ni catalysts prepared from hydrotalcite-type precursors: Catalytic activity and reaction kinetics", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 23 No. 1, hal. 76–85.

- Ramaraju, A. and Kumar, T.A. (2011), "Biodiesel development from high free fatty acid punnakka oil", *ARPN J. Eng. Appl. Sci*, Vol. 6 No. 4, hal. 1.
- Rao, K.K., Gravelle, M., Sanchez Valente, J., Figueras, F., 1998. "Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for aldol condensation reactions" *Journal of Catalysis*. 173, 115.
- Rasyid, R., Prihartantyo, A., Mahfud, M. and Roesyadi, A. (2015), "Hydrocracking of Calophyllum inophyllum Oil With Non-sulfide CoMo Catalysts", *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, Vol. 10 No. 1, hal. 61–69.
- Rives, V. (2001), *Layered double hydroxides present and future*, Nova Science Publishers, Huntington, N.Y
- Rizwanul Fattah, I.M., Kalam, M.A., Masjuki, H.H. and Wakil, M.A. (2014), "Biodiesel production, characterization, engine performance, and emission characteristics of Malaysian Alexandrian laurel oil", *RSC Advances*, Vol. 4 No. 34, hal. 17787.
- Rosyadi, E., (2012), "Konversi minyak nabati menjadi green diesel dan green gasoline dengan proses hydrocracking dan hydrotreating pada katalis NiMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃-SiO₂, NiMo/SiO₂, dan NiMo/Zeolit" (disertasi doktor), Institut Teknologi Sepuluh Nopember
- Rogelio, S.B., Liu, Y., Minowa, T., (2013) "Production of Green Diesel by Hydrocracking of Canola Oil on Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ and Pt-Zeolitic Based Catalyst
- Sahoo, P.K. and Das, L.M. (2009), "Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils", *Fuel*, Vol. 88 No. 9, hal. 1588–1594.
- Sahoo, P.K., Das, L.M., Babu, M.K.G. and Naik, S.N. (2007), "Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine", *Fuel*, Vol. 86 No. 3, hal. 448–454.

- Saka, S. and Kusdiana, D. (2001), "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol", *Fuel*, Vol. 80 No. 2, hal. 225–231.
- Satterfield, C.N. (1991). "Heterogeneous catalysis in industrial practice". 2nd Ed. McGraw-Hill: New York.
- Septyaningrum, C.W, Handayani, S, Kusumawardani, C, Budiasih, K.S, 2014, " Synthesis Of Mg/Al Hydrotalcite by using low supersaturated precipitation method with variation of mole ratio", *EKSAKTA* Vol. 14 No.2
- Sharma, R.K., Anand, M., Rana, B.S., Kumar, R., Farooqui, S.A., Sibi, M.G. and Sinha, A.K. (2012), "Jatropha-oil conversion to liquid hydrocarbon fuels using mesoporous titanasilicate supported sulfide catalysts", *Catalysis Today*, Vol. 198 No. 1, hal. 314–320.
- Shiddiq, Z., 2005, *Sintesis Zn/Al Hydrotalcite dan Aplikasinya untuk Isolasi Asam Humat*, Skripsi, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta
- Susianto, Roesyadi, A, Gunardi, I., (2010), " Studi kinetika proses perengkahan asam oleat menjadi biofuel" Laporan Akhir Penelitian Strategis Nasional, Lembaga Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat, ITS, Surabaya
- Sotelo-Boyas, R., Trejo-Zarraga, F. and Jesus Hernandez-Loyo, F. de. (2012), "Hydroconversion of triglycerides into green liquid fuels", in Karam, I. (Ed.), *Hydrogenation*, InTech
- Tani, H., Hasegawa, T., Shimouchi, M., Asami, K. and Fujimoto, K. (2011), "Selective catalytic decarboxy-cracking of triglyceride to middle-distillate hydrocarbon", *Catalysis Today*, Vol. 164 No. 1, hal. 410–414.
- Taufiqurrahmi, N. and Bhatia, S. (2011), "Catalytic cracking of edible and non-edible oils for the production of biofuels", *Energy & Environmental Science*, Vol. 4 No. 4, hal. 1087

- Togar, Y.M, (2012), " Preparasi Katalis Praseodimium oksida/Zeolit klipnotilolit aktif untuk meningkatkan bilangan oktana pada gasoline", Skripsi, Departemen Teknik Kimia, Universitas Indonesia
- Tong, Z., Shichi, T. and Takagi, K., 2003, Oxidation catalysis of a manganese (III) porphyrin intercalated in layered double hydroxide clays, *Material Letters* 57, hal 2258-2261
- Topsøe. H, Clausen.B.S, Massoth.F.E,1996, *Hydrotreating Catalysts: Science and Technology*, Springer, Germany, hal. 22.
- Twaiq, F.A., Mohamed, A.R. and Bhatia, S. (2003), "Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 64 No. 1-3, pp. 95–107.
- Morgan, T , Santilan-jimenez, E, Harman ware, A.E, Ji, Y, Grubb,D, Crocker, M, (2012) "Catalytic deoxygenation of triglycerides to hydrocarbons over Nickel Catalysts", *Chemical Engineering Journal* 189-190, hal 346-355
- Wijanarko, A., Mawardi, D.A. and Nasikin, M. (2010), "Produksi biogasoline dari minyak sawit melalui reaksi perengkahan katalitik dengan katalis γ -alumina", *MAKARA of Technology Series*, Vol. 10 No. 219
- Wilkinson, Cotton., (1984), "Inorganic chemistry ", Jhon Willey and Son Ltd.NewYork, ISBN 978-0-471-19957-1
- Yigezu, Z.D. and Muthukumar, K. (2014), "Catalytic cracking of vegetable oil with metal oxides for biofuel production", *Energy Conversion and Management*, Vol. 84, hal. 326–333.
- Yogaswara, R.R, 2015, " Transesterifikasi minyak kelapa sawit menggunakan katalis MgAl Hydrotalcite dalam reaktor Fixed Bed", Tesis Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS

Yuan, D., Li, X., Zhao, Q., Zhao, J., Liu, S. and Tadé, M. (2013), “Effect of surface Lewis acidity on selective catalytic reduction of NO by C₃H₆ over calcined hydrotalcite”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 451, hal. 176–183.

Zbikowska, A. (2010), “Formation and properties of trans fatty acids-a review”, *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, Vol. 60 No. 2

BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Jambi pada tanggal 05 Februari 1985. Penulis merupakan anak pertama dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di SDN 249 Jambi , SMPN 4 Jambi dan SMAN 3 Jambi. Penulis diterima di Jurusan Teknik Kimia FTI-UAD Yogyakarta pada tahun 2003. Penulis menyelesaikan program Sarjana dengan Tugas Akhir yang berjudul, “Prarancangan Pabrik Phenylacetic Acid dari Benzyl Cyanide dan Sulfuric Acid”

Penulis diterima di Program Pascasarjana Jurusan Teknik Kimia, FTI-ITS dengan beasiswa dari DIKTI melalui Program Pra-S2 3T dan BPPDN terdaftar dengan NRP 2314 201 012. Penulis melakukan penelitian di Laboratorium Teknik Reaksi Kimia, ITS dan berhasil menyelesaikan tesis ini. Selain kegiatan kuliah, penulis mengikuti kegiatan seminar internasional ”*The 6th Annual Basic Science International Conference*” dengan judul “*Synthesis and Characterization of Ni/Hydrotalcite and Its Application in Hydrocracking of Calophyllum Inophyllum Oil*” di Malang dan “*International Seminar On Chemistry 2016*” dengan judul “*Hydrotalcite Catalyst for Hydrocracking Calophyllum inophyllum Oil to Biofuel : A Comparative Study with and without Nickel Impregnation*” di Surabaya. Penulis dapat dihubungi melalui email hafshah.tekkim@gmail.com.